



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΓΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ΧΡΥΣΑΝΘΗ

ΑΘΗΝΑ 2016

Επιβλέπουσα: Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρος Καθηγήτρια

Ε.Μ.Π.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά , θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Αναστασία Δέτση για την ανάθεση της εργασίας , την δυνατότητα που μου έδωσε να επεκτείνω τις γνώσεις μου, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον καθηγητή κ. Χρήστο Κυρανούδη και τον καθηγητή κ. Χρήστο Αργυρούση για την εποικοδομητική συμβολή τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη συνάδελφο Ανδρομάχη Τζάνη για την σημαντική βοήθειά της

Κυρίως όμως οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου. Σε αυτήν οφείλεται ό,τι έχω μεχρι σήμερα επιτύχει και σε αυτήν αφιερώνεται η παρακάτω εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛΙΔΑ
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	10
ABSTRACT	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΚΥΡΙΑΡΧΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂	13
1.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO ₂	15
1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΧΡΗΣΗΣ ΑΜΙΝΩΝ	17
1.2.1. Συμβατικοί διαλύτες για δέσμευση CO ₂	18
1.2.2. Αλκανολαμίνες	20
1.2.3. Μονοαιθανολαμίνη (ΜΕΑ)	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	32
2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ	32
2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	34
2.2.1. Πρώτη Κατηγοριοποίηση	34
2.2.2. Δεύτερη Κατηγοριοποίηση	38
2.2.3. Τρίτη Κατηγοριοποίηση	41
2.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	45
2.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	49
2.4.1. Μετάθεση	49
2.4.2. Σύνθεση άνευ αλογόνου	51
2.4.3. Μεταφορά πρωτονίου	53
2.4.4. Ειδικές κατηγορίες	54
2.5. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	58

3.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	58
3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	63
3.3. ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΗ	66
3.4. ΘΕΡΜΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ	69
3.5. ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ	71
3.6. ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΕΣ	74
3.7. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ	76
3.8. ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ CO ₂	80
3.8.1. Παράγοντες προς διερεύνηση	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂	82
4.1. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (post-combustion)	83
4.2. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΠΡΟ ΚΑΥΣΗΣ (pre-combustion)	85
4.3. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ (oxyfuel combustion)	86
4.4. ΓΛΥΚΑΝΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	86
4.5. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO ₂	87
4.5.1. Συμβατικά ιοντικά υγρά	87
4.5.2.Ειδικής Αποστολής (Task-specific ionic liquids)	88
4.5.3. Διαλύτες βασισμένοι σε ιοντικά υγρά	90
4.5.4. Διαλύτες ιοντικού υγρού – νερού	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1.	Παγκόσμιες εκπομπές όσον αφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (a) αερίων, (b) προέλευση εκπομπών CO ₂ , (c) εκπομπές CO ₂ από διάφορες μορφές ενεργειών, (d) παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από καύσιμα	13
Σχήμα 1.2.	Μέθοδοι δέσμευσης CO ₂	17
Σχήμα 1.3.	Δέσμευση CO ₂ από a) πρωταταγείς αμίνες (MEA). Το CO ₂ αντιδρά με στοιχειομετρία 1:2 προς σχηματισμό καρβαμιδικού άλατος, b) τριτοταγείς αμίνες (MDEA).	19
Σχήμα 1.4.	Πλήρης απεικόνιση της πρωτοταγούς αμίνης MEA, της δευτεροταγούς DEA και της τριτοταγούς MDEA.	26
Σχήμα 1.5.	Ανάκτηση CO ₂ , διάγραμμα ροής της διαδικασίας χημικής απορρόφησης	27
Σχήμα 2.1.	Η αντίδραση Baylis-Hillman, με βάση ως καταλύτη	35
Σχήμα 2.2	Η παράπλευρη αντίδραση ιμιδαζολικού ιοντικού υγρού με βενζαλδεΰδη αντίδραση Baylis-Hillman	36
Σχήμα 2.3.	Αντιδράσεις βενζοϊκών αλάτων με τριεξυλο (τετραδεκυλο) χλωριούχο φωσφόριο (IL101) υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων	37
Σχήμα 2.4.	Η αντίδραση εστεροποίησης Fisher με όξινα κατά Bronsted ιοντικά υγρά υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων	40
Σχήμα 2.5.	Κατηγορίες ιοντικών υγρών	41

Σχήμα 2.6. Ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για Πολυλειτουργικά ιοντικά υγρά	42
Σχήμα 2.7. Παραδείγματα χειρόμορφων ιοντικών υγρών	43
Σχήμα 2.8. Παραδείγματα Πρωτικών ιοντικών υγρών	44
Σχήμα 2.9. Η νέα γενιά ιοντικών υγρών Εναλλασόμενης Πολικότητας	45
Σχήμα 2.10. Μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών	49
Σχήμα 2.11. Γενικός μηχανισμός της αντίδρασης μετάθεση	50
Σχήμα 2.12. Μέθοδοι σύνθεσης ποικίλων ιοντικών υγρών με συμπλέγματα NCH	51
Σχήμα 2.13. Η αντίδραση NCH-οργανομεταλλικών ενδιάμεσων με Οξέα	52
Σχήμα 2.14. Μέθοδοι σύνθεσης ιοντικών υγρών φωσφονίου χωρίς Αλογόνο	52
Σχήμα 2.15. Μέθοδοι σύνθεσης χωρίς αλογόνο (a) θειικού άλατος και (b) σουλφονικού ιοντικού υγρού	53
Σχήμα 2.16. Κλασική μέθοδος λειτουργικών ιοντικών υγρών	54
Σχήμα 3.1. Συνήθη ιόντα ιοντικών υγρών που εμφανίζονται σε ενεργειακές εφαρμογές	60

Σχήμα 3.2.	Ο αντιστρεπτός κύκλος νατρίου σε [C₄mpyr][NTf₂] ηλεκτρόδιο ιοντικού υγρού	63
Σχήμα 3.3.	Εφαρμογή ιοντικών υγρών ως μεταφορείς πρωτονίων για κελί καυσίμου σε άνυδρες συνθήκες μέσης θερμοκρασίας	65
Σχήμα 3.4.	Σχηματική δομή των DSSC	66
Σχήμα 3.5.	Η δομή «σάντουιτς» των DSSC, με ορισμένα από τα διαφορετικά συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτες ιοντικού υγρού	68
Σχήμα 3.6.	Σχηματική παράσταση θερμο-ηλεκτροχημικού κελιού που χρησιμοποιεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁺ σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη	70
Σχήμα 3.7.	Κυκλικά βολταμογράμματα για κελί με ενεργό άνθρακα σε [Et₃NH][NTf₂] στους 20°C (αριστερά) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (δεξιά)	73
Σχήμα 3.8.	Χωρητικότητα σε απρωτικούς ηλεκτρολύτες και σε ηλεκτρολύτες ιοντικού υγρού	74
Σχήμα 3.9.	Ταξινόμηση των ενεργοποιητών EAP	75
Σχήμα 3.10.	Παρασκευή πολυμερικού ηλεκτρολύτη από ιοντικό υγρό και εφαρμογή του σε ιοντικό πολυμερικό ενεργοποιητή	76
Σχήμα 3.11.	Απόδοση διάφορων ηλεκτροκαταλυτικών οξειδίων στην αντίδραση οξείδωσης του νερού	78

Σχήμα 3.12. Διάσπαση νερού υψηλής ενεργειακής απόδοσης	79
Σχήμα 3.13. Δομή του πρώτου ιοντικού υγρού που δημιουργήθηκε για δέσμευση CO₂, σε στοιχειομετρική αναλογία 1mol IY/0.5 mol CO₂	80
Σχήμα 4.1. Διαδικασίες δέσμευσης CO₂ και οι συνθήκες αυτών	82
Σχήμα 4.2. Απλουστευμένο διάγραμμα ροής δέσμευσης CO₂ με IY	84
Σχήμα 4.3. Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης του CO₂ με [P₆₆₆₁₄][Met](πάνω) και [P₆₆₆₁₄][Pro](κάτω)	89

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.	Δημοσιεύσεις σχετικά με τα ιοντικά υγρά	31
Εικόνα 2.1.	Ευρέως χρησιμοποιούμενα ανιόντα για το σχηματισμό Ιοντικών υγρών	32
Εικόνα 2.2.	Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών	33
Εικόνα 2.3.	Τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου, 2)διαλκυλιμιδαζολίου, 3)φωσφονίου και 4) N-αλκυλοπυριδινίου	34

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Στοιχεία της κινητικής της αντίδρασης δέσμευσης CO ₂ σε υδατικό διάλυμα MDEA.	22
Πίνακας 1.2. Προδιαγραφές των συμβατικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη δέσμευση CO ₂	23
Πίνακας 4.1. Τυπικές συνθήκες δέσμευσης μετά την καύση (post-combustion), προ καύσης (pre-combustion) και γλύκανσης φυσικού αερίου	84

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη μιας νέας κατηγορίας διαλυτών με “πράσινο” χαρακτήρα, τα Ιοντικά Υγρά. Η δέσμευση του CO₂ από καυσαέρια που προέρχονται από εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα είναι βιομηχανικό πρόβλημα στενά συνδεδεμένο με πολύ σημαντικά περιβαλλοντικά, οικονομικά και τεχνολογικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν.

Τεχνολογίες βασιζόμενες στις αμίνες χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για αυτό το σκοπό, αλλά οδηγούν σε διάφορα προβλήματα που έχουν οδηγήσει πολλούς ερευνητές να θέσουν νέες εναλλακτικές λύσεις. Τα ιοντικά υγρά (ILS) έχουν αναδειχθεί τα τελευταία έτη ως υποσχόμενοι νέοι απορροφητές όξινου αερίου, και έτσι, αυτό το αξιοσημείωτο ενδιαφέρον, στη βιομηχανία και στον ακαδημαϊκό κόσμο, έχει οδηγήσει σε μια μεγάλη συλλογή πειραματικών και θεωρητικών μελετών στις οποίες αναλύονται οι σημαντικότερες πτυχές της διαδικασίας απορρόφησης.

Έπειτα από αυτή τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, διεξάγονται κάποια συμπεράσματα όσον αφορά στη βιωσιμότητα των Ιοντικών Υγρών ως εναλλακτική λύση στις διαθέσιμες διαδικασίες απορρόφησης βασιζόμενες στις αμίνες, και παρουσιάζονται πιθανές μελλοντικές κατευθύνσεις της έρευνας.

Λέξεις-κλειδιά: Ιοντικά Υγρά, Πράσινοι Διαλύτες, Δέσμευση CO₂, Βιοαποικοδομησιμότητα, Εφαρμογές ΙΥ

ABSTRACT

The present work focuses on the study of new class of “green” solvents, the Ionic Liquids. The capture of CO₂ from flue gases derived from fossil-fueled power plants is an industrial problem closely related to very important environmental, economical, and technological problems that need to be solved.

Amine-based technologies are widely used in the industry for this purpose, but they lead to several problems that have led many researchers to pose new alternatives. Ionic liquids (ILs) have emerged in the last few years as promising new acid gas absorbents, and thus, this remarkable interest, in both industry and academia, has led to a large collection of experimental and theoretical studies in which the most important aspects of the absorption process are analyzed.

We will see the conclusions obtained from the analysis of the literature concerning the viability of ILs as an alternative to the available amine-based absorption processes, and show the possible future directions of research.

Key-words: Ionic Liquids, Green Solvents, CO₂ Capture, Biodegradability, IL Applications

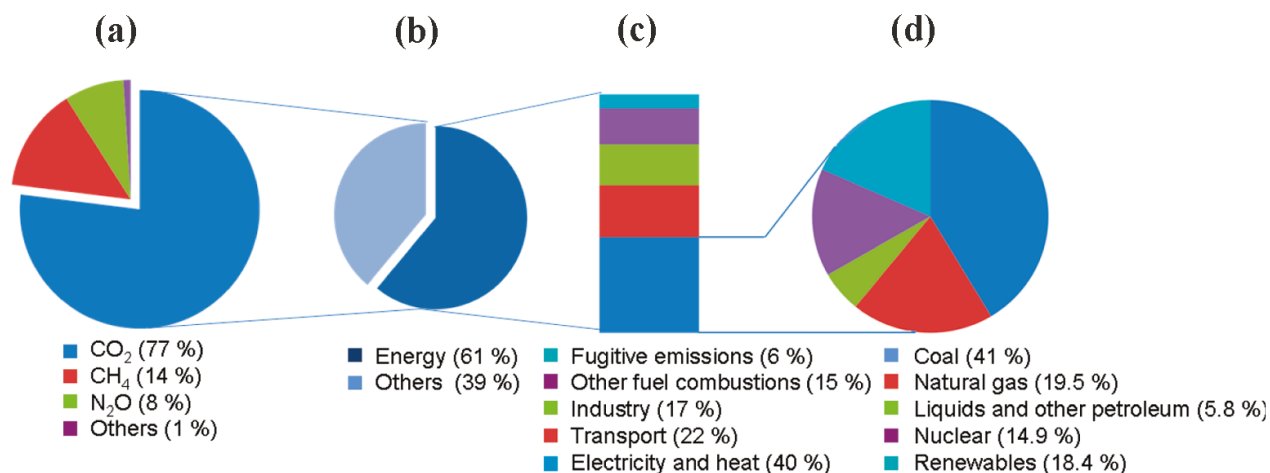
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία εναλλακτικών διαλυτών, τα ιοντικά υγρά, ως αντικαταστάτες των συμβατικών μέσων στις χημικές διαδικασίες.

Με αυξανόμενη την ανησυχία για το περιβάλλον που διαρκώς καταστρέφεται, τα ιοντικά υγρά ως μέσα αντίδρασης (διαλύτες), μπορούν να παρέχουν έναν τρόπο ελαχιστοποίησης της παραγωγής αποβλήτων. Όχι μόνο είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν οι άτομο-αποδοτικές αντιδράσεις στα ιοντικά υγρά, αλλά ουσιαστικά συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση των απωλειών του διαλύτη.

Επομένως, η χρήση των ιοντικών υγρών οδηγεί σε οικολογικά και οικονομικά οφέλη, εκ παραλλήλου δε, προστατεύει την υγεία των χρηστών και θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως “πράσινοι διαλύτες” .

Η βιομηχανοποίηση και η επιταχυνόμενη πληθυσμιακή αύξηση κατά τη διάρκεια του προηγούμενου αιώνα έχουν δημιουργήσει περισσότερα απόβλητα για τη γη μας. Εκτός από τη μόλυνση νερού και εδάφους, η όποια έχει δυσμενή επίδραση στο οικοσύστημα, η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι το μεγαλύτερο πρόβλημα. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι ένα από τα κύρια αέρια απόβλητα εργοστασίων και οχημάτων μεταφοράς.



Σχήμα 1.1. Παγκόσμιες εκπομπές όσον αφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (a) αερίων, (b) προέλευση εκπομπών CO₂, (c) εκπομπές CO₂ από διάφορες μορφές ενεργειών, (d) παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από καύσιμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΚΥΡΙΑΡΧΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂

Το σημαντικότερο πρόβλημα με το διοξείδιο του άνθρακα είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου που προκαλεί στην ατμόσφαιρα, το οποίο οδηγεί σε αυξανόμενες θερμοκρασίες για τον πλανήτη. Το διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί περισσότερο από το 60% του φαινομένου της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας [1]. Σύμφωνα με επιστημονικές εκθέσεις, η συγκέντρωση του CO₂ είναι τώρα περίπου στα 400 ppm, παρουσιάζοντας μια σημαντική αύξηση από τη συγκέντρωσή του προ βιομηχανοποίησης, η οποία ήταν λιγότερο από 300 ppm [1]. Η διακυβερνητική επιτροπή για την κλιματική αλλαγή (IPCC) προβλέπει μια

αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1.9°C μέχρι το έτος 2100, το οποίο σημαίνει ότι η μείωση του CO_2 είναι ζωτικής σημασίας. Προβλήματα υγείας, αστική αιθαλομίχλη και όξινη βροχή είναι μερικά από τα αποτελέσματα της εκπομπής του CO_2 [2].

Τρεις είναι οι λύσεις που συνήθως προσφέρονται για να μειωθεί το συνολικό CO_2 στην ατμόσφαιρα.

Η πρώτη χρησιμοποιεί ανόργανους ενεργειακούς πόρους για να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια. Αλλά εκτός από το υψηλό κόστος των ανανεώσιμων αυτών πηγών ενέργειας, υπάρχουν και άλλα εμπόδια στην αλλαγή των βιομηχανικών συστημάτων. Κατά συνέπεια, κατά τη διάρκεια των επόμενων 20 ετών, η ενέργεια που καταναλώνεται θα προέρχεται κυρίως από μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας όπως τα ορυκτά καύσιμα.

Η δεύτερη λύση είναι να βελτιωθεί η ενεργειακή αποδοτικότητα έτσι ώστε να μειωθούν οι εκπομπές του αερίου του θερμοκηπίου ανά μονάδα κατανάλωσης ενέργειας.

Η τρίτη είναι η δέσμευση του άνθρακα και η αποθήκευσή του (CCS). Αυτή η λύση υπογραμμίζει την ανάπτυξη των μεθόδων δέσμευσης του CO_2 . Περιλαμβάνει το διαχωρισμό του CO_2 , τη δέσμευσή του, τη μεταφορά και, στο τέλος, την αποθήκευσή του. Ο διαχωρισμός του CO_2 και η δέσμευσή του είναι τα σημαντικότερα και οικονομικώς αποδοτικά από αυτά τα βήματα [3].

1.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO₂

Η δέσμευση του CO₂ από ένα μίγμα αερίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλούς τρόπους, όπως η χημική και φυσική απορρόφηση, κρυογονική κλασματοποίηση και εκλεκτική προσρόφηση από στερεά, διαχωρισμός μέσω μεμβρανών και υδατικός διαχωρισμός [4]. Διάφορα τεχνολογικά προβλήματα, εντούτοις, υπάρχουν όσον αφορά στη δέσμευση μεγάλης κλίμακας του CO₂ στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας [2].

Το φυσικό αέριο συνήθως περιλαμβάνει μια μεγάλη ποσότητα υδρογονανθράκων όπως μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, ισοβουτένιο, κανονικό βουτάνιο και μια σημαντική ποσότητα CO₂, το οποίο πρέπει να αφαιρεθεί από το αέριο προτού να χρησιμοποιηθεί. Και αυτό επειδή το CO₂ είναι διαβρωτικό παρουσία του νερού και καταστρέφει γρήγορα σωληνώσεις και εξοπλισμό. Μειώνει επίσης τη θερμαντική αξία του ρεύματος του φυσικού αερίου [5].

Η αφαίρεση του CO₂ πραγματοποιείται με δύο μεθόδους:

(1) προ καύσης: αφαίρεση μέσω της ανασχηματισμένης σύνθεσης του αερίου στο ανοδικό ρεύμα του τμήματος αεριοποίησης και

(2) μετά την καύση: αφαίρεση του CO₂ από τη ροή απαερίων [6].

Η αφαίρεση μετά την καύση είναι απλούστερη στην εφαρμογή και αποτελεί μια λογική επιλογή στις τρέχουσες εγκαταστάσεις σε σύγκριση με άλλες μεθόδους καθώς παρέχει διάφορα οφέλη. Το όφελος προέρχεται από κόστος της διαδικασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η φάση διαχωρισμού είναι ενεργοβόρα και επομένως καθορίζει το μέγεθος της δαπάνης της διαδικασίας CCS, όπου 75-80% του συνολικού κόστους είναι για αυτήν την φάση.

Αρκετές είναι οι μέθοδοι διαχωρισμού που μπορούν να εφαρμοστούν μαζί με τη μετά-την-καύση αφαίρεση του CO₂ (Σχήμα 1.2) :

(α) φυσική απορρόφηση

Περιλαμβάνει τη φυσική απορρόφηση του CO₂ σε έναν διαλύτη βάσει του νόμου του Henry. Αναγέννηση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μείωση θερμοότητας ή πίεσης ή και των δύο. Η απορρόφηση πραγματοποιείται σε υψηλές μερικές πιέσεις του CO₂.

(β) προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια φυσική διαδικασία που περιλαμβάνει την προσκόλληση ενός αερίου ή ενός υγρού σε μια στερεή επιφάνεια. Προσροφητικά υλικά που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στη δέσμευση CO₂ είναι ο ενεργός άνθρακας, η αλούμινα, τα μεταλλικά οξείδια και οι ζεόλιθοι.

(γ) κρυογονικός διαχωρισμός

Με κρυογονικό διαχωρισμό πραγματοποιείται η απομάκρυνση του CO₂ από το ρεύμα καυσαερίων με συμπύκνωση. Σε ατμοσφαιρική πίεση, το CO₂ συμπυκνώνεται στους -56.6 °C.

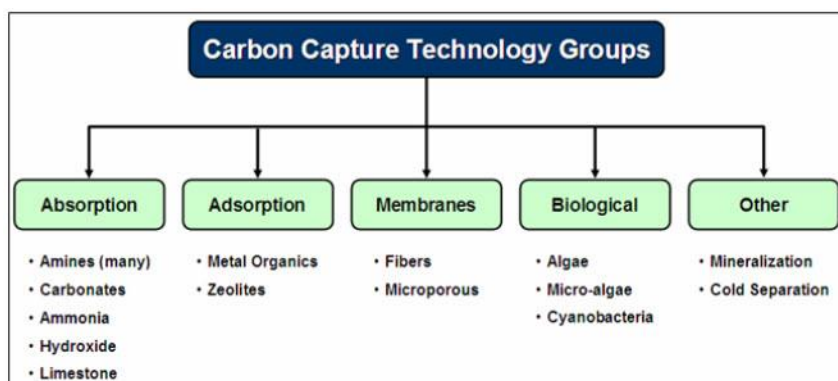
(δ) χημική απορρόφηση

Η χημική απορρόφηση περιλαμβάνει την αντίδραση του CO₂ με έναν χημικό διαλύτη προς σχηματισμό μιας ενδιάμεσης ένωσης. Η επιλεκτικότητα αυτής της μορφής διαχωρισμού είναι σχετικά υψηλή.

(ε) μεμβράνες [7]

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην απορρόφηση αερίου, δρουν ως μέσα επαφής του ρεύματος αερίου και του υγρού διαλύτη. Η μεμβράνη μπορεί να παρέχει πρόσθετη επιλεκτικότητα. Ωστόσο, απαιτούν οι πιέσεις του υγρού και του αερίου να είναι ίσες ώστε να επιτραπεί η μεταφορά του CO₂ διαμέσου της μεμβράνης. Η αποδοτικότητα διαχωρισμού τους εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO₂. Οι μεμβράνες SLMs αποτελούνται από ένα υγρό μέσο μεταφοράς μέσω

του οποίου το αέριο μπορεί να περάσει σε ένα υψηλό ποσοστό. Με την αμελητέα τάση ατμών, τη σταθερότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες και την υψηλή διαλυτότητα για το διοξείδιο του άνθρακα, τα ιοντικά υγρά αποτελούν ιδανικούς υποψηφίους για SLMs.



Σχήμα 1.2. Μέθοδοι δέσμευσης CO₂

1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΧΡΗΣΗΣ ΑΜΙΝΩΝ

Μεταξύ αυτών των τεχνολογιών, η χημική απορρόφηση με χρήση αμινών είναι η πιο αναπτυγμένη και πιο αξιόπιστη. Εντούτοις, υπάρχουν μερικά σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το υψηλό ποσοστό διάβρωσης εξοπλισμού, ο μεγάλος όγκος ροφητή που απαιτείται, η απώλεια αντιδρώντων αμινών και μεταφορά νερού στο ρεύμα αερίου κατά τη διάρκεια του σταδίου εκρόφησης, η παραγωγή διαβρωτικών υποπροϊόντων, και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας κατά

τη διάρκεια της αναγέννησης, καθώς επίσης και η ανεπαρκής δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα/υδροθείου. Επομένως, είναι αναγκαίο να βρεθεί ένας νέος οικονομικός και χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας διαλύτης [8].

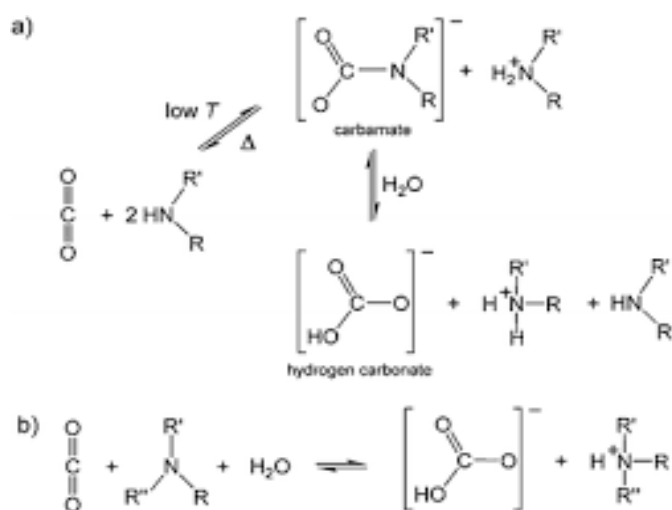
1.2.1. Συμβατικοί διαλύτες για δέσμευση CO₂

Υπάρχουν διαφορετικές μέθοδοι για τη δέσμευση του CO₂ οι οποίες εξαρτώνται από τις συνθήκες του εκπεμπόμενου αερίου (π.χ. πίεση, θερμοκρασία, κ.λπ.). Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική απορρόφηση, τη φυσική προσρόφηση, τη φυσική απορρόφηση, το διαχωρισμό με χρήση μεμβρανών καθώς επίσης και τον κρυογονικό διαχωρισμό.

Εκτός από τους τεχνικούς περιορισμούς, οι μέθοδοι δέσμευσης μπορούν να επηρεαστούν και από οικονομικές αναλύσεις. Η χημική απορρόφηση είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιημένες εμπορικές μεθόδους για τη δέσμευση του CO₂ και, λόγω του χαμηλού κόστους και της απλότητάς της, θεωρείται η πρακτικότερη επιλογή σε αντίθεση με άλλες μεθόδους για πολλές βιομηχανικές περιπτώσεις [9,10].

Η πλειοψηφία αυτών των διαδικασιών περιλαμβάνει τη χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκανολαμινών. Έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως υψηλότερη καθαρότητα των αερίων, λιγότερες ενεργειακές απαιτήσεις και μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης CO₂ έναντι άλλων διαδικασιών που χρησιμοποιούν υδατικά διαλύματα ανθρακικού καλίου. Αυτή η τεχνική, χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες

για την αφαίρεση του CO₂ από ρεύματα φυσικού αερίου, σε εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ορυκτών καυσίμων, στην αεριοποίηση άνθρακα και σε μονάδες χημικής βιομηχανίας (πετρέλαιο) για λειτουργικούς, οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους [11-13].

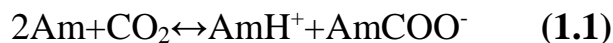


Σχήμα 1.3. Δέσμευση CO₂ από a) πρωταταγείς αμίνες (MEA). Το CO₂ αντιδρά με στοιχειομετρία 1:2 προς σχηματισμό καρβαμϊδικού άλατος, b) τριτοταγείς αμίνες (MDEA).

1.2.2. Αλκανολαμίνες

Μια από τις κοινές επιλογές στις τεχνολογίες διαχείρισης αερίου είναι οι διαλύτες αλκανολαμίνης όπως η ΜΕΑ, η διαιθανολαμίνη (DEA), και η μεθυλ-διαιθανολαμίνη (MDEA). Απαιτείται ακριβής γνώση της κινητικής των αντιδράσεων αυτών των διαλυτών ώστε να σχεδιαστούν και να αναλυθούν οι διαδικασίες διαχωρισμού [14].

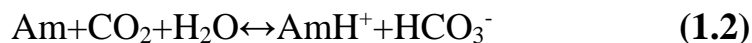
Μία βιομηχανικά σημαντική πρωτοταγής αλκανολαμίνη, η ΜΕΑ χρησιμοποιείται για «υγρή έκπλυση» σε διαδικασίες δέσμευσης CO₂ για πάνω από 50 χρόνια [15]. Η αντίδραση του CO₂ με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες έχει μελετηθεί εκτενώς. Λαμβάνει χώρα μηχανισμός διπολικού ιόντος προς σχηματισμό καρβαμιδικών ιόντων [Εξίσωση (1.1)][16].



Η χρήση υδατικών διαλυμάτων MDEA για τη δέσμευση όξινων αερίων είναι μια γνωστή διαδικασία στην τεχνολογία διαχείρισης αερίων. Λόγω της στιγμιαίας αντίδρασής τους με το H₂S σε σύγκριση με την αντίστοιχη αργή με το CO₂, τα υδατικά διαλύματα MDEA χρησιμοποιούνται συνήθως για την επιλεκτική δέσμευση του H₂S από όξινα αέρια που περιέχουν και CO₂ και H₂S [17]. Όπως φαίνεται στην Εξίσωση (1), η θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία του CO₂ με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες είναι 0.5-1 mol_{CO2}/mol_{αμίνης} λόγω της υδρόλυσης του καρβαμιδικού προς σχηματισμό ανθρακικού ιόντος.

Η αναλογία του CO₂ με τριτοταγείς αμίνες όπως η N-MDEA είναι μεγαλύτερη από αυτή στις πρωτοταγείς αμίνες και φθάνει το 1 mol_{CO2}/mol_{αμίνης} αν και υπάρχει ένα σχετικά χαμηλότερο ποσοστό απορρόφησης CO₂. Η εξίσωση (1) δεν πραγματοποιείται με τριτοταγείς αμίνες λόγω έλλειψης υδρογόνου στο άτομο του αζώτου.

Το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με υδατικό διάλυμα MDEA μέσω ενυδάτωσης με βασικό καταλύτη προς σχηματισμό ανθρακικού ιόντος όπως φαίνεται στην Εξίσωση (1.2)[16].



Οι αντιδράσεις απορρόφησης CO₂ σε υδατικό διάλυμα MDEA έχουν μελετηθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών. Μια σύνοψη των δημοσιευμένων στοιχείων των κινητικών των αντιδράσεων δέσμευσης του CO₂ σε υδατικά διαλύματα MDEA παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

System	C_{MDEA} (kmol/m ³)	T (K)	Rate constant (m ³ kmol/s)	Experimental method
MDEA	1–1.36	298	4.8×10^{-3}	Stirred cell
MDEA	0.25–2.5	313–333	$2.18 \times 10^4 \exp(-4632/T)$	Stirred cell
MDEA	0.85–1.7	288–308	$8.74 \times 10^9 \exp(-8625/T)$	Stirred cell
MDEA	0–3.0	293–333	$1.19 \times 10^5 \exp(-5103/T)$	Stirred cell
MDEA	0–3.35	298–348	$1.62 \times 10^5 \exp(-5134/T)$	Wetted sphere
MDEA	0–3.0	293–333	$1.34 \times 10^6 \exp(-771/T)$	Stirred cell
MDEA	0–0.6	298	3.5×10^{-3}	Stopped flow
MDEA	0–1.14	298	7.8×10^{-3}	Wetted sphere
MDEA	0–2.54	298–342	$2.91 \times 10^7 \exp(-4579/T)$	Wetted sphere
MDEA	0.83–4.38	296–343	$8.64 \times 10^5 \exp(-5461/T)$	Stirred cell
MDEA	1–2.5	293–353	$4.01 \times 10^5 \exp(-5400/T)$	Wetted column
MDEA	1–4	293–323	$3.82 \times 10^5 \exp(-5308.6/T)$	Stirred cell
MDEA	1.7	313	24.65	Stirred cell

Πίνακας 1.1. Στοιχεία της κινητικής της αντίδρασης δέσμευσης CO₂ σε υδατικό διάλυμα MDEA.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1, οι περισσότερες από τις μελέτες κινητικής πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά μίγματα MDEA με άλλες αλκανολαμίνες. Τα στοιχεία κινητικής για απλά υδατικά διαλύματα MDEA είναι αρκετά λιγοστά στη διαθέσιμη βιβλιογραφία.

Οι μέθοδοι χημικής απορρόφησης είναι αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο για τη δέσμευση CO₂ από αέρια καθώς είναι πολύ αποδοτικές και οικονομικότερες σε σύγκριση με άλλες μεθόδους [17]. Η φυσική απορρόφηση εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διαλυτότητα που σχετίζεται με το CO₂ του

διαλύτη παρά στη χημική αντίδραση χρησιμοποιώντας το διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με την αλλαγή της θερμοκρασίας ή της πίεσης.

Συστήματα αμινών ήδη έχουν εφαρμοστεί ευρέως στις τεχνολογίες διαχωρισμού αερίου για να εξαγάγουν το CO₂ από το φυσικό αέριο [18]. Η χημική απορρόφηση προτιμάται σε σχέση με τη φυσική απορρόφηση για δέσμευση CO₂ από καυσαέρια δεδομένου ότι η συγκέντρωσή του είναι μέχρι 15% στο αέριο από εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με άνθρακα. Ο κύριος λόγος είναι ότι όταν η μερική πίεση του CO₂ είναι χαμηλή, η ικανότητα απορρόφησης από τις αμίνες είναι πολύ υψηλή έναντι άλλων χημικών ουσιών [19,20]. Ο Πίνακας 1.2 συνοψίζει τις προδιαγραφές των συμβατικών διαλυτών που μελετώνται στη διαδικασία χημικής απορρόφησης

Πίνακας 1.2. Προδιαγραφές των συμβατικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη δέσμευση CO₂

Μονοαιθανολαμίνη (MEA)

- Υψηλή δραστηριότητα, γρήγορη απορρόφηση
- Χαμηλή απορρόφηση υδρογονάνθρακα
- Περιορισμένο φορτίο CO₂ λόγω σχηματισμού σταθερών καρβαμιδικών
- Μη αντιστρεπτές παράπλευρες αντιδράσεις με το CO₂ και το O₂
- Λειτουργικά ζητήματα (άφρισμα, απώλεια, αυξημένη διάβρωση και ιξώδες)

Διαιθανολαμίνη (DEA)

- Υψηλή δραστικότητα, γρήγορη απορρόφηση
- Λιγότερο σταθερό καρβαμϊδικό από το αντίστοιχο της MEA
- Περιορισμένο φορτίο CO₂
- Επιρρεπής μέχρι κάποιο βαθμό διάβρωσης και υποβάθμισης του διαλύτη

Μεθυλδιαιθανολαμίνη (MDEA)

- Μεγαλύτερο φορτίο CO₂ σε σχέση με MEA και DEA εξαιτίας του σχηματισμού διτανθρακικών ιόντων αντί καρβαμϊδικών
- Χαμηλή ενέργεια αναγέννησης λόγω χαμηλής θερμότητας αντίδρασης με όξινα αέρια
- Μικρότερη αποδόμηση από MEA και DEA
- Μη διαβρωτική στον ανθρακοχάλυβα
- Αργές κινητικές απορρόφησης με CO₂

2-Αμινο-2-μεθυλ-1- προπανόλη (AMP)

- Μεγαλύτερο φορτίο CO₂ σε σχέση με MEA
- Χαμηλή ενέργεια αναγέννησης
- Προκαλεί μικρότερο βαθμό διάβρωσης
- Μεγαλύτερη αντοχή στην αποδόμηση από MEA και DEA
- Μικρότερος βαθμός απορρόφησης σε σύγκριση με τη MEA

Πιπεραζίνη (PZ)

- Μεγαλύτερο φορτίο CO₂ σε σχέση με MEA
- Η αντίδραση του CO₂ με πιπεραζίνη είναι πολύ γρηγορότερη από αυτή με συμβατικές αμίνες που σχηματίζουν καρβαμικά όπως η MEA και η DEA
- Η αντοχή θερμικής αποδόμησης είναι μέχρι 150°C, ανθεκτική στην οξειδωτική αποδόμηση
- Μικρότερη μεταβλητότητα από τη MEA
- Περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό

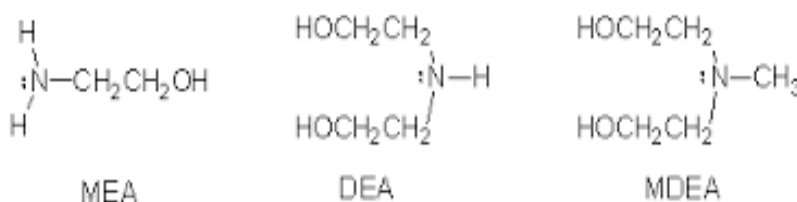
Αμμωνία

- Γρήγορος ρυθμός και μεγάλη χωρητικότητα στην απορρόφηση
- Παραγωγή υποπροϊόντος μετά την απορρόφηση CO₂
- Μικρότερη θερμική αποδόμηση και οξειδωτική τάση
- Χαμηλή ενέργεια αναγέννησης
- Μέγιστη θερμοκρασία στο ροφητή 60°C, εκτός και αποσυντεθεί όξινο ανθρακικό αμμώνιο (υποπροϊόν από την αντίδραση με CO₂)
- Εξαιρετικά πτητική

Ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3)

- Πολύ χαμηλότερη ενθαλπία απορρόφησης από τις αμίνες
- Χρειάζεται την παρουσία αμινών όπως η πιπεραζίνη
- Μέγιστη θερμοκρασία διαλύτη $75^\circ C$, αλλιώς μικρός ρυθμός μεταφοράς μάζας
- Χρειάζεται ανασταλτικό διάβρωσης όταν εφαρμόζεται σε ανθρακοχάλυβα

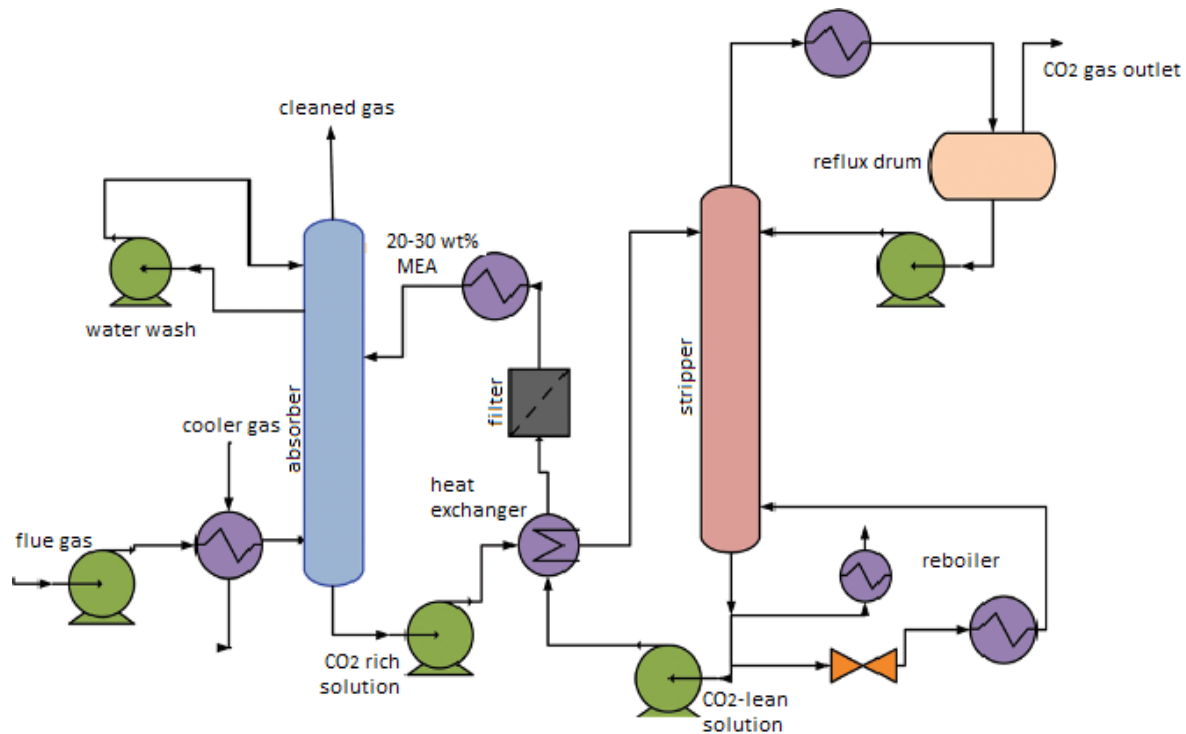
Πολλές λοιπόν είναι οι χρησιμοποιούμενες αλκανολαμίνες, όπως οι πρωτοταγείς αμίνες μονοαιθανολαμίνη (MEA) και διγλυ-κολαμίνη (DEA), δευτεροταγείς όπως η διαιθανολαμίνη (DEA) και η διισοπροπανολαμίνη (DIPA) και τριτοταγείς αμίνες όπως η μεθυλ-διαιθανολαμίνη (MDEA) και η τριαιθανολαμίνη (TEA) [21]. Κάποιες από αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Πλήρης απεικόνιση της πρωτοταγούς αμίνης MEA, της δευτεροταγούς DEA και της τριτοταγούς MDEA.

1.2.3. Μονοαιθανολαμίνη (MEA)

Εντούτοις, λόγω της υψηλής δραστηρότητας με το CO₂, η MEA είναι αυτή που χρησιμοποιείται κυρίως για τη δέσμευσή του. Μία τυπική απεικόνιση της διαδικασίας δέσμευσης CO₂ μετά την καύση από ρεύματα καυσαερίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5. Ανάκτηση CO₂, διάγραμμα ροής της διαδικασίας χημικής απορρόφησης

Το καυσαέριο, που συνήθως βρίσκεται στους 40-60 °C, εισάγεται στον πυθμένα μιας στήλης απορρόφησης, ενώ ένα διάλυμα ΜΕΑ 20-30 % κατά βάρος προστίθεται συνεχώς στην κορυφή. Το CO₂ του καυσαερίου δεσμεύεται επιλεκτικά και χημικά από μια πρωτοταγή αμίνη (π.χ ΜΕΑ) μέσω ενός μηχανισμού διπολικού ιόντος [16] προς σχηματισμό καρβαμιδικού ανιόντος.

Στη συνέχεια, το αμινικό διάλυμα πλούσιο σε CO₂ αποστραγγίζεται από τον πυθμένα της στήλης απορρόφησης και εισάγεται στην κορυφή μιας αποστακτικής στήλης όπου το CO₂ αποδεσμεύεται με τη βοήθεια θέρμανσης με ατμό. Η αναγέννηση του αμινικού διαλύτη και η ταυτόχρονη απελευθέρωση του CO₂ πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, 100-140 °C, και σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική (1-2 bar). Ο αμινικός διαλύτης που αναγεννήθηκε, ανακυκλώνεται πίσω στη στήλη απορρόφησης για τη συνέχιση του κύκλου. Το συμπυκνωμένο σε CO₂ ρεύμα που απομακρύνεται από την αποστακτική στήλη είναι έτοιμο να αποθηκευτεί υπόγεια αφού υποστεί συμπίεση.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η υψηλή ενεργειακή απαίτηση για την αναγέννηση του διαλύτη, η οποία είναι συνέπεια της υψηλής δραστηριότητας της ΜΕΑ που οδηγεί σε μεγάλη ενθαλπία της αντίδρασης παραγωγής των καρβαμιδικών ιόντων.

Εκτός από αυτό, η ΜΕΑ παρουσιάζει και διάφορα άλλα μειονεκτήματα καθιστώντας τη μη ελκυστική για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Αυτά περιλαμβάνουν τη διαβρωτικότητα της ΜΕΑ, η οποία είναι στην πραγματικότητα ο λόγος που χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα, την αποδόμηση του διαλύτη παρουσία οξυγόνου, και την μεταβλητότητα του διαλύτη, η οποία προκαλεί

περιβαλλοντική ρύπανση [21]. Επιπλέον, θεωρητικά η μέγιστη ποσότητα CO₂ είναι περίπου 0.5 mol ανά mol της ΜΕΑ.

Σαφώς, η ΜΕΑ δεν είναι ένας ενεργειακά αποδοτικός και φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης ως προς τη δέσμευση του CO₂. Ως εκ τούτου, αρκετές έρευνες στρέφονται σε αναπτυσσόμενους διαλύτες με βελτιωμένα χαρακτηριστικά όσον αφορά : σε ενεργειακές ανάγκες για την αναγέννηση του διαλύτη, στη στοιχειομετρική αναλογία CO₂-διαλύτη, στην κινητική της αντίδρασης, στην αστάθεια και στη διαβρωτική συμπεριφορά.

Βελτιωμένες αμίνες, όπως οι δευτεροταγείς αμίνες (π.χ. DEA) και οι τριτοταγείς αμίνες (π.χ. MDEA) έχουν θεωρηθεί ως εναλλακτικές λύσεις ως προς τη ΜΕΑ. Η αντίδραση του CO₂ με δευτεροταγείς αμίνες περιγράφεται επίσης από το μηχανισμό διπολικού ιόντος, αλλά η ενθαλπία της αντίδρασης είναι χαμηλότερη, γεγονός που οφείλεται στη χαμηλότερη σταθερότητα του καρβαμιδικού που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [21]. Δεδομένου ότι οι τριτοταγείς αμίνες δεν έχουν κανένα άτομο υδρογόνου που να συνδέεται με το άτομο αζώτου, η αντίδραση καρβαμίνωσης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Αντ' αυτού, πραγματοποιείται σχηματισμός διανθρακικών αλάτων σύμφωνα με ένα μηχανισμό καταλυόμενο από βάση [16].

Η ενθαλπία της αντίδρασης για το σχηματισμό διανθρακικών αλάτων είναι χαμηλότερη απ'τον καρβαμιδικό σχηματισμό, καταλήγοντας σε μια χαμηλότερη ενεργειακή απαίτηση για την αναγέννηση του διαλύτη. Επιπλέον, οι τριτοταγείς αμίνες έχουν θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία 1 mol CO₂ ανά mol αμίνης (Σχήμα 1.3.b) , αν και η δραστηριότητα των τριτοταγών αμινών όσον αφορά στο

CO₂ είναι χαμηλότερη [16]. Αυτό είναι διακριτό στη θερμοδυναμική της αντίδρασης, η οποία έχει ως εξής:

$\ln K = -\Delta_r G^0/RT$, όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

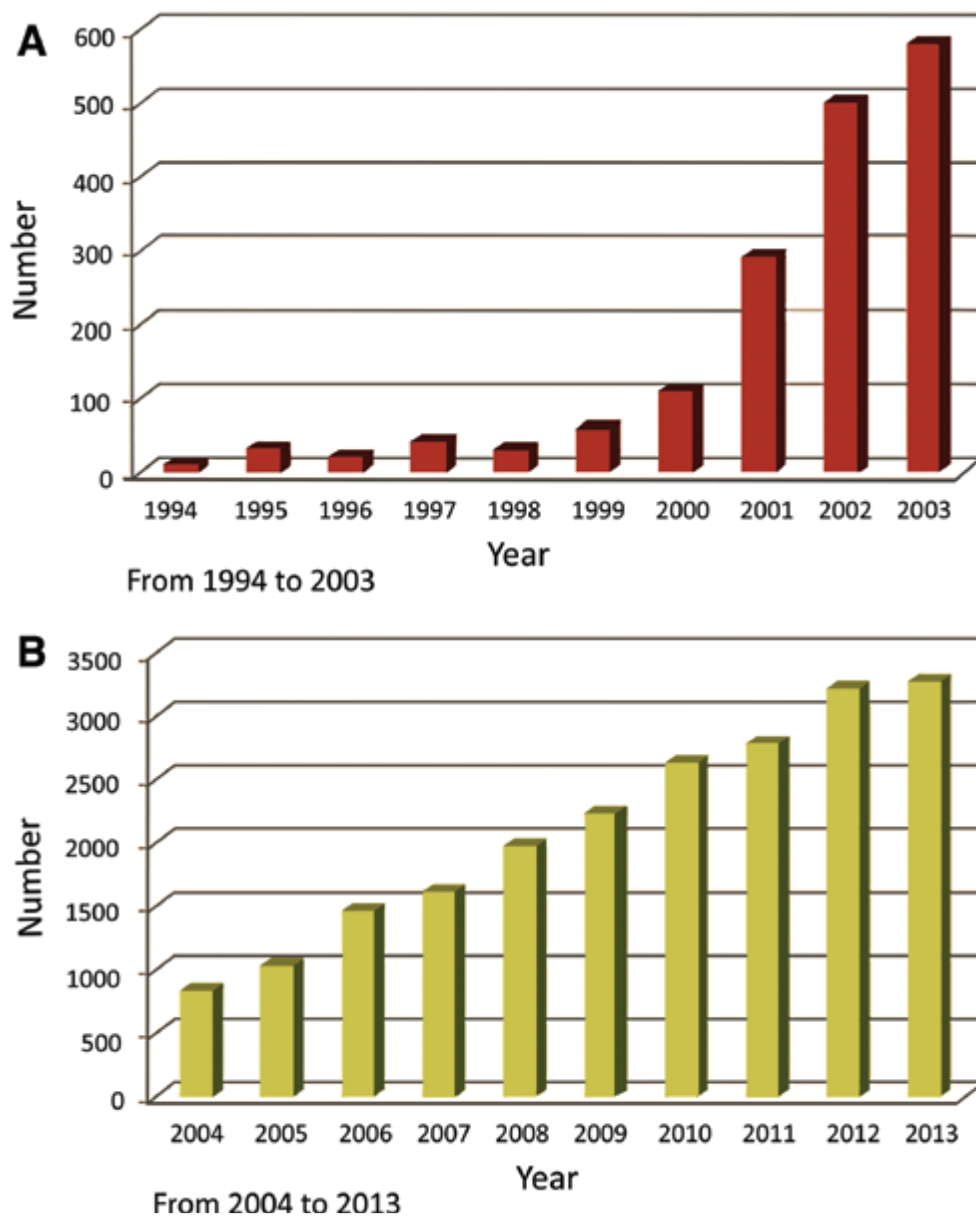
$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ η ενέργεια αντίδρασης κατά Gibbs

$\Delta_r H^0$ η ενθαλπία της αντίδρασης και

$\Delta_r S^0$ η εντροπία της αντίδρασης

Σαφώς, υπάρχει ένα ζήτημα στοχεύοντας στην πιο ευνοϊκή στοιχειομετρία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και στην επιθυμία να διατηρηθεί η ενθαλπία της αντίδρασης χαμηλή συγχρόνως [22].

Λαμβάνοντας υπόψη τα πολλά μειονεκτήματα της διαδικασίας αυτής, είναι ιδιαίτερα επιθυμητό να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικοί διαλύτες με καλύτερη συμπεριφορά από τις αμίνες όσον αφορά στην ενεργειακή απαίτηση για την αναγέννηση του διαλύτη, τη διαβρωτική συμπεριφορά και τη θερμική σταθερότητα. Την τελευταία δεκαετία, τα ιοντικά υγρά (ILS) έχουν προκύψει ως ελπιδοφόρος εναλλακτική λύση ως προς τις αμίνες λόγω των ιδιοτήτων τους. Έτσι όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.1, η επιστημονική κοινότητα έστρεψε εντόνως το ενδιαφέρον της στη σύνθεση και χρήση των ΙΥ για την εφαρμογή τους στις διεργασίες απορρόφησης CO₂.



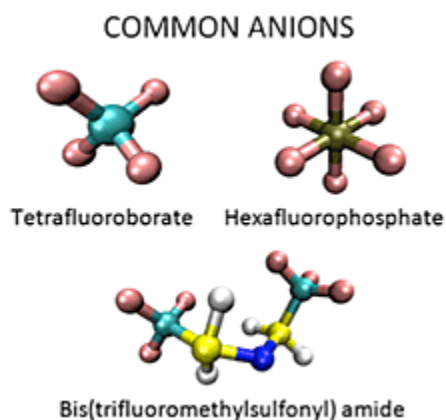
Εικόνα 1.1. Δημοσιεύσεις σχετικά με τα ιοντικά υγρά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

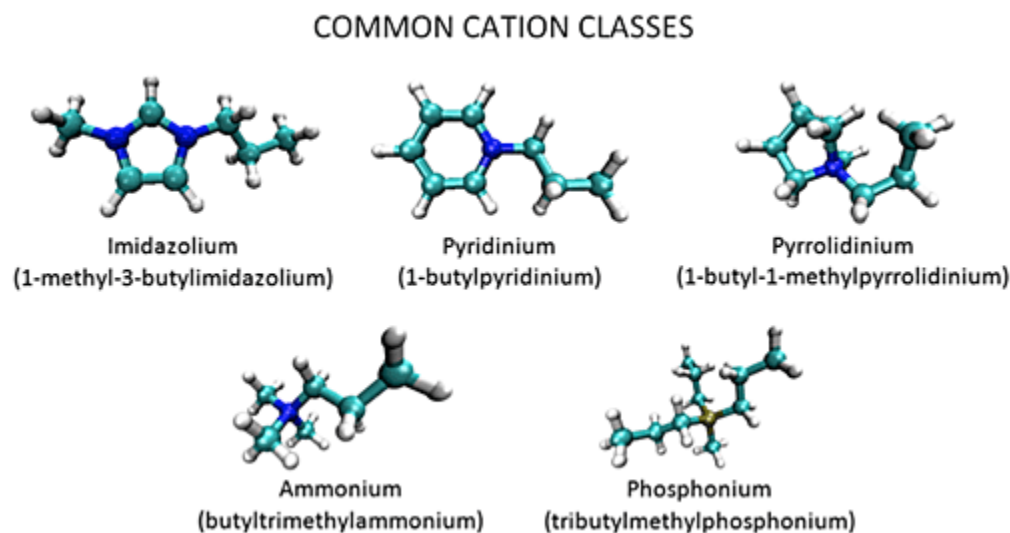
2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα ιοντικά υγρά είναι ενώσεις οργανικών αλάτων τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C αλλά και σε θερμοκρασία δωματίου ορισμένα από αυτά. Απαρτίζονται από ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν τα οποία τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος και ως αποτέλεσμα χαμηλώνουν το σημείο τήξης.

Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που συναντώνται στα ιοντικά υγρά παρουσιάζονται στις Εικόνες 2.1 και 2.2.



Εικόνα 2.1. Ευρέως χρησιμοποιούμενα ανιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών



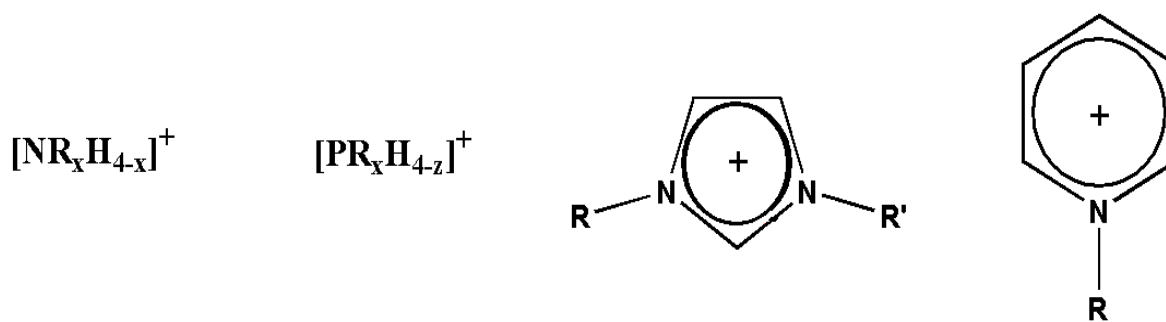
Εικόνα 2.2. Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών

Τα Ιοντικά Υγρά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως υποκατάστατα των πτητικών οργανικών διαλυτών (VOCs). Δεδομένου ότι πολλά από αυτά είναι μη εύφλεκτες ενώσεις, μη πτητικές και ανακυκλώσιμες, ταξινομούνται στους “πράσινους” διαλύτες. Λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων τους, όπως η αξιόλογη διαλυτική ικανότητα [23], η θερμική και χημική σταθερότητα [24] και η δυνατότητα στοχευμένου σχεδιασμού τους με την κατάλληλη επιλογή κατιόντων και ανιόντων [25], ώστε να προκύψουν ποικίλες επιθυμητές ιδιότητες, θεωρούνται ελπιδοφόροι εναλλακτικοί διαλύτες.

2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

2.2.1. Πρώτη Κατηγοριοποίηση

Μία πρώτη κατηγοριοποίηση των ιοντικών υγρών γίνεται βάση του τύπου κατιόντος που χρησιμοποιείται, 1)αλκυλαμμώνιο-, 2)διαλκυλιμιδαζόλιο-, 3)φωσφόνιο- και 4) N-αλκυλοπυριδίνιο- (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3. Τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου, 2)διαλκυλιμιδαζολίου, 3)φωσφονίου και 4) N-αλκυλοπυριδινίου

Αν και αυτά τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως διαλύτες και καταλύτες σε πολλές αντιδράσεις, υπάρχουν μερικοί περιορισμοί στη χρήση τους. Παρακάτω, περιγράφονται τα γνωστά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε κατηγορίας ιοντικών υγρών.

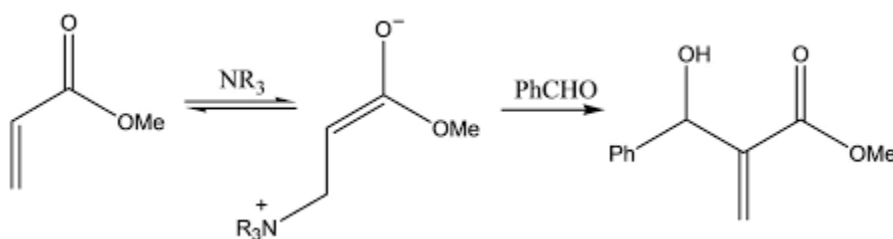
Το πρώτο ιοντικό υγρό στη βιβλιογραφία, είχε ως βάση το αμμώνιο (νιτρικό αιθανολαμμώνιο, EOAN) και συνετέθη από τον Gabriel το 1888 [26]. Τα ιοντικά υγρά με αμμωνιακά κατιόντα χρησιμοποιούνται ευρέως ως ηλεκτρολύτες σε υψηλής ενέργειας ηλεκτροχημικές συσκευές καθώς έχουν καλές ηλεκτροχημικές

καθοδικές σταθερότητες, χαμηλά σημεία τήξης και χαμηλά ιξώδη [27-29].

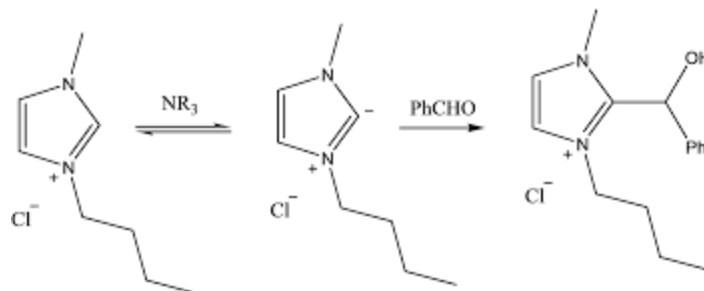
Τα δημοφιλή ιοντικά υγρά με ιμιδαζολικό κατιόν είναι από τα πιο μελετημένα ιοντικά υγρά. Η επιλογή του ιμιδαζολικού δακτυλίου ως κατιόν οφείλεται συχνά στη σταθερότητά του σε οξειδωτικές συνθήκες [30], στο χαμηλό ιξώδες των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών και στην ευκολία σύνθεσής τους [31]. Υπάρχουν επίσης αναφορές σχετικά με την εφαρμογή των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών ως καταλύτες για τη βελτίωση του χρόνου αντίδρασης και της χημικής επιλεκτικότητας πολλών οργανικών αντιδράσεων [32-35].

Εντούτοις, ο Olofson, το 1964 [36], παρατήρησε ότι το πρωτόνιο μεταξύ των δύο ατόμων αζώτου (H_2) στο ιμιδαζολικό κατιόν υποβάλλεται σε ανταλλαγή δευτέρου στο δευτεριομένο διαλύτη λόγω της όξινης φύσης του.

Σε μια άλλη έρευνα [37], η χαμηλή απόδοση της αντίδρασης Baylis-Hillman, που έχει βάση ως καταλύτη, παρουσία ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών αποδόθηκε σε μια παράπλευρη αντίδραση του ιμιδαζολικού ιοντικού υγρού (Σχήμα 2.1). Αυτή η παρατήρηση επιβεβαίωσε επίσης ότι η χρήση αυτού του τύπου ιοντικού υγρού υπό βασικό περιβάλλον, πρέπει να εξεταστεί με περισσότερη προσοχή ώστε να αποφευχθούν απροσδόκητες παράπλευρες αντιδράσεις (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.1. Η αντίδραση Baylis-Hillman, με βάση ως καταλύτη



Σχήμα 2.2 Η παράπλευρη αντίδραση ιμιδαζολικού ιοντικού υγρού με βενζαλδεΐδη αντίδραση Baylis-Hillman

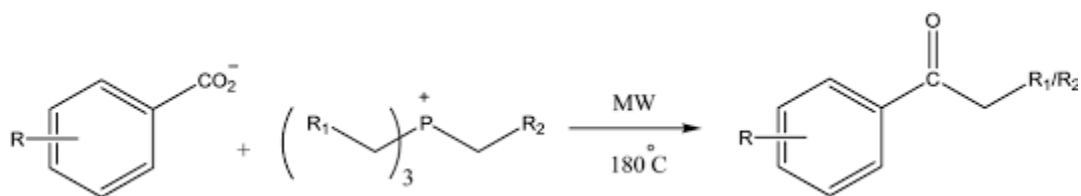
Τα Ιοντικά υγρά με κατιόν πυριδινίου είναι νεώτερα συγκριτικά με τα αντίστοιχά τους με κατιόν ιμιδαζολίου, και είναι ακόμα υπό εξέλιξη έρευνα για τη σταθερότητα, τη δραστηριότητα και τον καταλυτικό ρόλο τους στην οργανική σύνθεση. Αν και παρουσιάζουν μικρή τοποεκλεκτικότητα στον τελομερισμό του βουταδιένιου με μεθανόλη [38] παρουσία παλλαδίου ως καταλύτη, και έχουν αρνητική επίδραση στην ταχύτητα ορισμένων αντιδράσεων Diels-Alder [39], οι εφαρμογές αυτού του τύπου ιοντικών υγρών είναι αρκετά επιτυχείς σε αντιδράσεις όπως οι Friedel-Crafts [40] και οι Grignard [41]. Ο καταλυτικός ρόλος των ιοντικών υγρών με κατιόν πυριδινίου ήταν αξιόλογος στη σύνθεση κάποιων φαρμακευτικών ειδών όπως της 1,4-διυδροπυριδίνης [42].

Ιοντικά υγρά με κατιόν φωσφονίου είναι ακόμα πιο καινοτόμα και από αυτά με κατιόν πυριδινίου. Είναι περισσότερο σταθερά θερμικά (σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι σχεδόν 400°C!) [43] σε σύγκριση με τα αμμωνιακά και τα ιμιδαζολικά άλατα, και αυτή η σημαντική ιδιότητα, τα καθιστά κατάλληλα για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στους 100°C και πάνω. Τα ιοντικά υγρά με

κατιόν φωσφονίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτης και διαλύτης της υδροφορμυλίωσης [44]. Επιπλέον, είναι ισχυροί καταλύτες μεταφοράς φάσης στην αντίδραση Halex [45].

Πρόσφατα, τα ιοντικά υγρά με κατιόν φωσφονίου χρησιμοποιήθηκαν για δέσμευση CO₂ [46]. Μαζί με την εφαρμογή τους στη σύνθεση ενός νέου υλικού από πολυστυρόλιο [47], τα στυρενικά παράγωγα των ιοντικών υγρών φωσφονίου, χρησιμοποιούνται σαν μονομερή στη σύνθεση συμπολυμερών που περιέχουν φωσφόνιο.

Αν και τα ιοντικά υγρά φωσφονίου παρουσιάζουν σταθερότητα παρουσία βάσεων (ακόμη και σε αντιδράσεις με ισχυρές βάσεις όπως τα αντιδραστήρια Grignard [48]), είναι ακόμα ευαίσθητα σε αντιδράσεις με λιγότερο ισχυρές βάσεις (Σχήμα 2.3)[49].



Σχήμα 2.3. Αντιδράσεις βενζοϊκών αλάτων με τριεξυλο (τετραδεκυλο) χλωριούχο φωσφόνιο (IL101) υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων

Αντίθετα από τα αμμωνιακά ιοντικά υγρά, τα οποία υποβάλλονται σε απόσπαση Hoffman παρουσία βάσης σε υψηλή θερμοκρασία, τα φωσφονικά

ιοντικά υγρά αποσυντίθενται σε τριτοταγή οξείδια και αλκάνια φωσφίνης υπό αλκαλικές συνθήκες (Εξίσωση 2.1)[50].



2.2.2. Δεύτερη Κατηγοριοποίηση

Μία δεύτερη κατηγοριοποίηση μπορεί να γίνει ως εξής : πρωτικά ιοντικά υγρά (PILs) και απρωτικά ιοντικά υγρά (APIILs). Τα πρωτικά ιοντικά υγρά παράγονται με απευθείας μεταφορά πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αναφορών σχετικά με τις ιδιότητες των απρωτικών ιοντικών υγρών και τις εφαρμογές τους σε διαφορετικούς τομείς, ενώ υπάρχουν λιγότερες για τα πρωτικά ιοντικά υγρά. Σε σύγκριση με τα απρωτικά, τα πρωτικά ιοντικά υγρά έχουν συχνά υψηλότερη αγωγιμότητα, καθώς επίσης και χαμηλότερα σημεία τήξης [51]. Το πλεονέκτημά τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής, ενώ δεν προκύπτουν παραπροϊόντα [52].

Εντούτοις, έχει αναφερθεί η τάση των πρωτικών ιοντικών υγρών να σχηματίζουν ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο μπορεί να περιορίσει τη δυνατότητα ιονισμού των πρωτικών ιοντικών υγρών σε σύγκριση με τα απρωτικά [53-55]. Ο δεσμός υδρογόνου των πρωτικών ιοντικών υγρών ταυτοποιήθηκε με NMR [53], με περίθλαση ακτίνων X [56] και με περίθλαση νετρονίων [56].

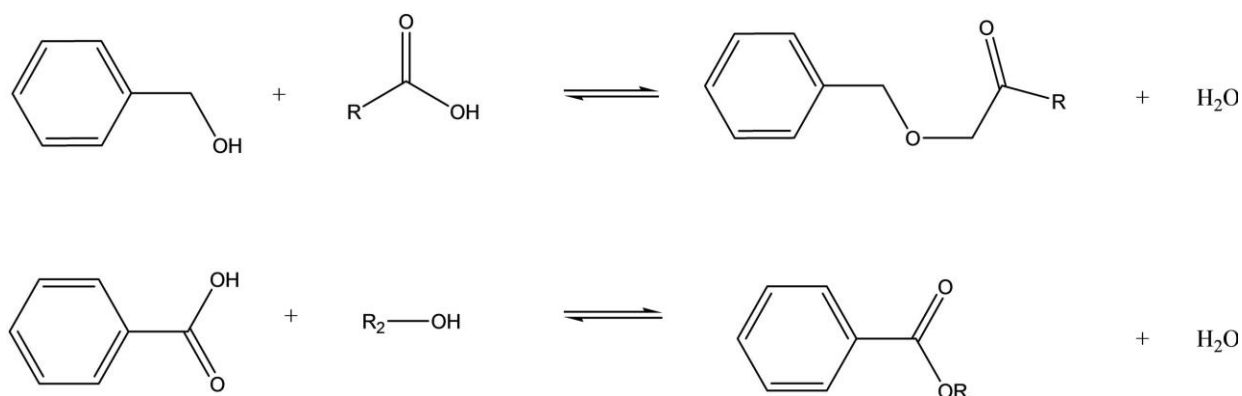
Κανονικά, τα πρωτικά ιοντικά υγρά παρασκευάζονται μέσω της εξουδετέρωσης μιας βάσης από ένα οξύ [57,58] ή ενός μείγματος από ισογραμμομοριακές ποσότητες οξέος και βάσης. Ιδανικά, η μεταφορά πρωτονίων ολοκληρώνεται πλήρως από το οξύ στη βάση, αλλά, στις περισσότερες περιπτώσεις, διαμορφώνεται ένα ουδέτερο προϊόν λόγω της ατελούς μεταφοράς πρωτονίων. Αν και δεν υπάρχει ακόμα καμία τυποποιημένη μέθοδος για τη μέτρηση του ιοντικού χαρακτήρα των πρωτικών ιοντικών υγρών, μερικές τεχνικές όπως οι φασματοσκοπίες NMR, IR, Raman και η ιοντική αγωγιμότητα χρησιμοποιούνται για να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες.

Προφανώς, η μεταφορά πρωτονίων διευκολύνεται με τη χρήση ισχυρότερων οξέων και βάσεων.

Τα πρωτικά ιοντικά υγρά βρίσκουν εφαρμογή σε βιολογικά συστήματα και στη χρωματογραφία. Επιπλέον, εφαρμόζονται ως ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμων, καθώς επιτρέπουν στο κελί καυσίμου να λειτουργήσει υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά επίσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως οξύ ή βάση κατά Bronsted [59] σε πολλές οργανικές αντιδράσεις όπως στη συμπύκνωση Knoevenagel, στην αντίδραση Diels-Alder, στην αλδολική συμπύκνωση και στην εστεροποίηση Fischer χάρη στη μη διαβρωτική, μη πτητική και ανακυκλώσιμη φύση τους συγκριτικά με τα ανόργανα οξέα. Τα ιοντικά υγρά, συμπεριλαμβανομένων και των πρωτικών, βρίσκουν επίσης εφαρμογή ως μέσο ή καταλύτης σε πολλές αντιδράσεις υποβοηθούμενες από μικροκύματα.

Η απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης του βενζοϊκού οξέος με ποικιλία αλκοολών και οξέων με βενζοϊκές αλκοόλες αυξάνεται με τη χρήση ορισμένων

ιμιδαζολικών ή πυριδινιακών πρωτικών ιοντικών υγρών υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων (Σχήμα 2.4).



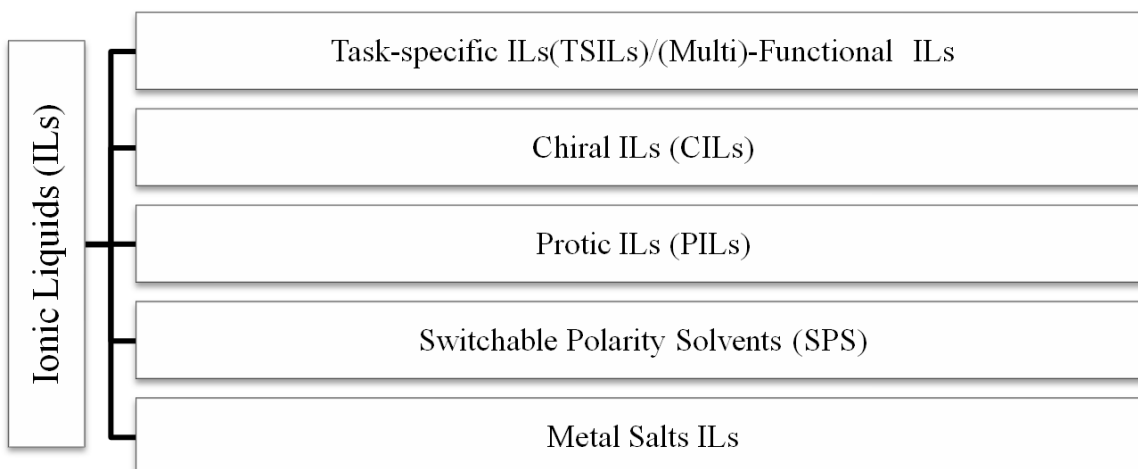
Σχήμα 2.4. Η αντίδραση εστεροποίησης Fisher με όξινα κατά Bronsted ιοντικά υγρά υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων

Η σύνθεση των κουμαρινών χωρίς διαλύτη [60], η εστεροποίηση του σαλικυλικού οξέος [61] και η αφυδάτωση της D-φρουκτόζης και της γλυκόζης [62] είναι επιπλέον παραδείγματα αντιδράσεων πρωτικών ιοντικών υγρών χρησιμοποιούμενα ως όξινοι καταλύτες υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων. Σε σύγκριση με τα μειονεκτήματα των κοινών ιοντικών υγρών (συνήθως τη δραστηκότητά τους υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης όπου τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως μέσο της αντίδρασης) τα πρωτικά έχουν αρκετά πιο περιορισμένα όπως η πραγματοποίηση παράλληλων αντιδράσεων κατά τη

διάρκεια της κύριας αντίδρασης. Αφ'ετέρου τα πρωτικά ιοντικά υγρά εφαρμόζονται κυρίως στη ενεργειακή βιομηχανία παρά ως χημικά μέσα.

2.2.3. Τρίτη Κατηγοριοποίηση

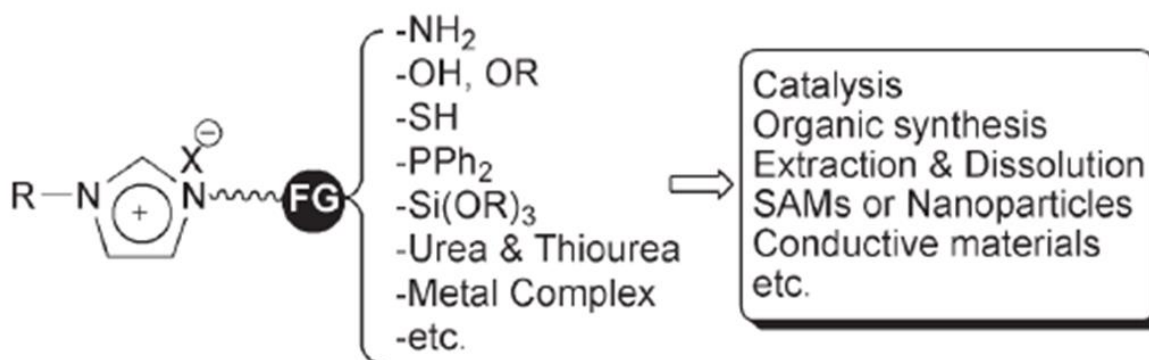
Μία τρίτη κατηγοριοποίηση φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Κατηγορίες ιοντικών υγρών

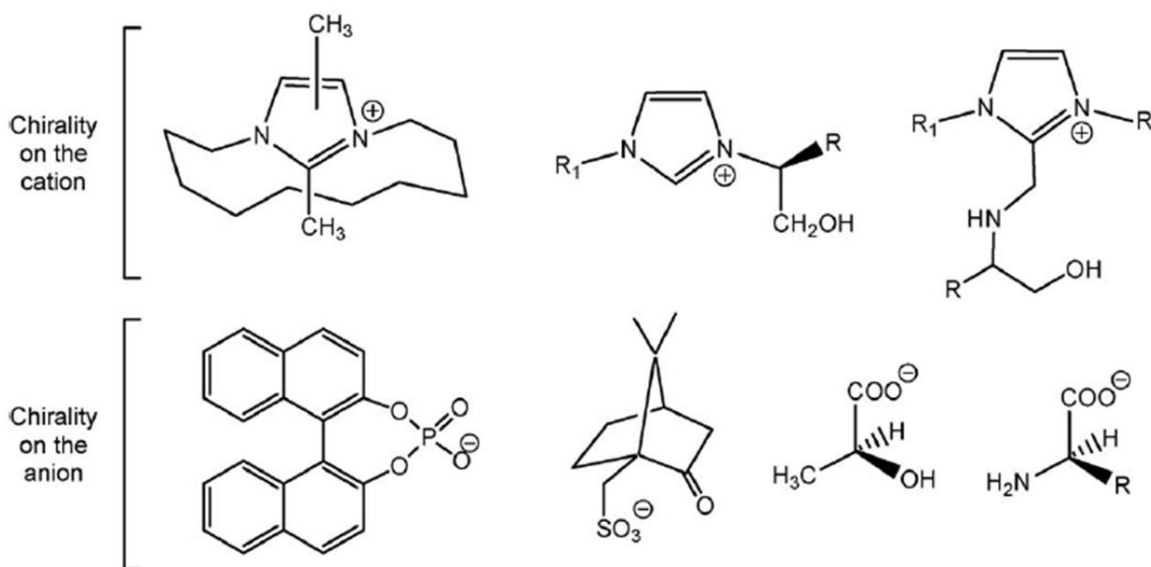
Στις προηγούμενες δεκαετίες, έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα για να ενσωματωθούν επιπρόσθετες λειτουργικές ομάδες στα ιοντικά υγρά. Αυτή η ενσωμάτωση δίνει νέες ιδιότητες στα ιοντικά υγρά όπως ενίσχυση της ικανότητας επαναχρησιμοποίησής τους ως καταλύτες.

Τα ιοντικά υγρά Ειδικής Αποστολής (Task specific Ionic Liquids) ή Πολυλειτουργικά (Multifunctional) σχηματίζονται κυρίως με προσαρμογή ειδικών λειτουργικών ομάδων στο κατιόν (π.χ. στο ιμιδαζόλιο) οι οποίες μπορεί να δρουν ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων (Σχήμα 2.6) [63].



Σχήμα 2.6. Ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για Πολυλειτουργικά ιοντικά υγρά

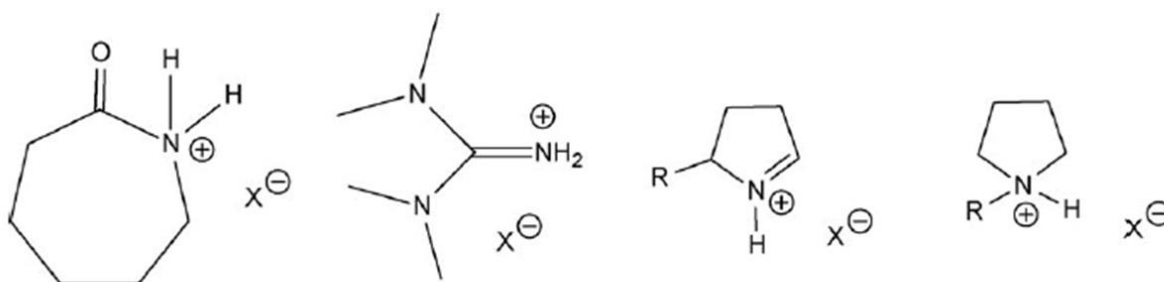
Τα Χειρόμορφα ιοντικά υγρά αποτελούν υποκατηγορία των ιοντικών υγρών Ειδικής Αποστολής, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην ασύμμετρη κατάλυση και στις φασματομετρικές και χρωματογραφικές αναλυτικές μεθόδους. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το χειρόμορφο κέντρο στο κατιόν ή ανιόν του μορίου ή και στα δύο (Σχήμα 2.7) [64].



Σχήμα 2.7. Παραδείγματα χειρόμορφων ιοντικών υγρών

Τα Πρωτικά είναι μια ακόμη ομάδα ιοντικών υγρών με κύριο χαρακτηριστικό τους την παρουσία ενός εύκολα ανταλλάξιμου υδρογόνου. Χρησιμοποιούνται συχνά ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες καθώς παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των καλών προοπτικών που εμφανίζουν ως δότες

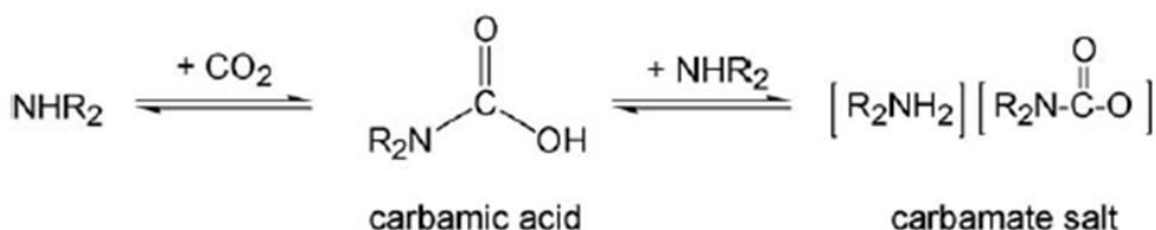
ηλεκτρονίων στη χημεία καυσίμων και πετρελαίου. Συντίθενται με αντιδράσεις εξουδετέρωσης με απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted σε μια βάση και στην πλειοψηφία τους έχουν χαμηλά σημεία τήξης και μεγάλη αγωγιμότητα [63].



Σχήμα 2.8. Παραδείγματα Πρωτικών ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά Εναλλασόμενης Πολικότητας έχουν την ιδιότητα ισορροπίας μεταξύ υψηλής και χαμηλής πολικότητας ανάλογα με τις συνθήκες (Σχήμα 2.9). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμα όταν υπάρχει απαίτηση διαφορετικής πολικότητας σε διάφορα στάδια της διεργασίας [64].

Πρόσφατα έχουν δημιουργηθεί SPS ιοντικά υγρά με χρήση δευτεροταγών αμινών με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής της πολικότητάς τους όταν εκτίθενται σε CO₂.



Σχήμα 2.9. Η νέα γενιά ιοντικών υγρών Εναλλασόμενης Πολικότητας

Τα ιοντικά υγρά Μεταλλικών Αλάτων δεν επηρεάζονται από αέρα και υγρασία, έχουν μεγάλο ιξώδες και συμπεριφέρονται σαν ισχυρά οξέα. Αν και είναι λιγότερο εξελιγμένα, η χρήση τους για την ακινητοποίηση καταλυτών τα θέτει κατάλληλα για την παρασκευή νανοϋλικών και για ηλεκτροχημικές εφαρμογές [65].

2.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Παρακάτω καταγράφονται κάποιες από τις κυριότερες ιδιότητες των ιοντικών υγρών:

Σημείο Τήξης

Το σημείο τήξης εξαρτάται από το μέγεθος των ιόντων. Η ασυμμετρία των μεγάλων κατιόντων και η αύξηση του μεγέθους των ανιόντων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του σημείου τήξης. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά έχουν σημείο τήξης κάτω των 100°C, η οποία είναι και η κύρια ιδιότητα που τα χαρακτηρίζει [66,67].

Επιφανειακή τάση

Τα ιοντικά υγρά διαθέτουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση συγκρινόμενα με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Επίσης, η επιφανειακή τους τάση είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους της ανθρακικής τους αλυσίδας [68,69].

Ιξώδες

Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών κυμαίνονται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών της τάξεως των 10 mPa έως και $\sim 10^3$ mPa σε θερμοκρασία δωματίου και τείνουν να ελαττώνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ιξώδες είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται άμεσα από την επιλογή ιόντων αλλά και άλλων παραγόντων όπως η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού σε νερό (water content) [70].

Πυκνότητα

Η πυκνότητα των ιοντικών υγρών έχει τιμές που κυμαίνονται από 1 μέχρι 1,6 g·cm⁻³, μεγαλύτερες δηλαδή και από το νερό. Η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στο κατιόν [71].

Αγωγιμότητα

Η τιμή της αγωγιμότητας στα ιοντικά υγρά είναι συνήθως από 0,1 μέχρι 20 mS/cm. Τα μεγάλα ασύμμετρα ιόντα έχουν χαμηλή κινητικότητα, κάτι που οδηγεί σε χαμηλότερες αγωγιμότητες κάποιων ιοντικών υγρών. Επίσης τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακά [72].

Ηλεκτροχημικό παράθυρο

Το ηλεκτροχημικό παράθυρο στα ιοντικά υγρά έχει εύρος 4,1-5 V. Καθορίζει την ηλεκτροχημική σταθερότητα των διαλυτών, είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό των συμβατικών οργανικών διαλυτών και σημαντικά μεγαλύτερο από των υδατικών ηλεκτρολυτών [70].

Διαλυτότητα

Τα ιοντικά υγρά είναι πολικοί διαλύτες. Η κατάλληλη επιλογή ιόντων προσφέρει την δυνατότητα σχεδιασμού του βαθμού πολικότητας τους. Μπορεί να ρυθμιστεί η αναμιξιμότητα του με το νερό με την κατάλληλη επιλογή ανιόντος, ενώ αντίστοιχα με την αλλαγή του κατιόντος τροποποιείται η λιποφιλικότητά του [68].

Πολικότητα

Με τον όρο αυτό, περιγράφεται συνήθως η συμπεριφορά διαλυτή-διαλυμένης ουσίας. Η πολικότητα των ιοντικών υγρών έχει προσδιοριστεί με διάφορες μεθόδους και τεχνικές όπως χρωματογραφίες, φάσματα απορρόφησης, φάσματα φθορισμού, μετρήσεις του δείκτη διάθλασης κ.α [66].

Θερμική σταθερότητα

Τα ιοντικά υγρά είναι θερμικά σταθερά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C. Δεν ισχύει όμως για μακροπρόθεσμη έκθεση σε αυτές καθώς αυτά αποσυντίθενται [67].

Ευφλεκτότητα

Τα ιοντικά υγρά, λόγω του ότι κατά βάση έχουν χαμηλή έως και κάποιες φορές μηδενική πτητικότητα, δεν θεωρούνται εύφλεκτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, καίγονται με συμπεριφορά καυσίμων εξαιρετικού ενεργειακού περιεχομένου [73].

Τοξικότητα

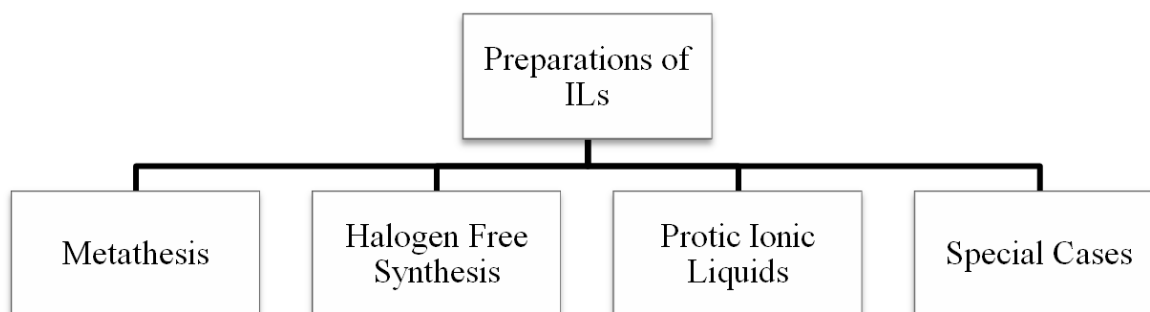
Η τοξικότητα των ιοντικών υγρών, άρχισε να απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια και βρίσκεται ακόμη σε στάδιο διερεύνησης. Αιτία της αναζήτησης της πιθανής τοξικής φύσης των ιοντικών υγρών είναι το γεγονός ότι με την χρήση τους στην βιομηχανία, σημαντικές ποσότητες αυτών καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον και μπορούν εν δυνάμει να αποτελέσουν αιτία μόλυνσης [74].

Βιοαποικοδομησιμότητα

Με την αύξηση της βιομηχανικής χρήσης και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για “πράσινες” διεργασίες στις βιομηχανίες, η βιοαποικοδομησιμότητα αποτελεί βασικό επιθυμητό χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών και συνδέεται άμεσα με την τοξικότητα αυτών.

2.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Υπάρχουν τέσσερις κύριες μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.10 [75].



Σχήμα 2.10. Μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών

2.4.1. Μετάθεση

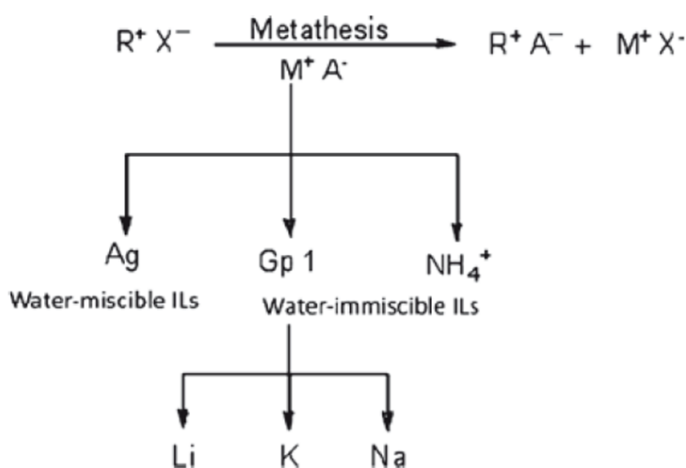
Πολλά ιοντικά υγρά παρασκευάζονται με μία αντίδραση μετάθεσης από ένα αλογόνο ή παρόμοιο άλας του επιθυμητού κατιόντος. Αυτή η διαδικασία μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη διαλυτότητα στο νερό του ιοντικού υγρού (Σχήμα 2.11).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών αδιάλυτων στο νερό. Η συχνότερη μέθοδος είναι η αντίδραση μετάθεσης του αντίστοιχου άλατος

αλογονιδίου χρησιμοποιώντας είτε τα ελεύθερα ανιόντα ενός οξέος είτε του αλάτος του. Η χρήση των ελεύθερων ανιόντων ενός οξέος προτιμάται καθώς το παραχθέν αλογονίδιο του υδρογόνου μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα.

Εναλλακτικά, η αντίδραση μετάθεσης μπορεί επίσης να επεκταθεί σε οργανικούς διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο ή η ακετόνη αν και τα αρχικά υλικά δεν είναι απολύτως διαλυτά.

Η παρασκευή διαλυτών στο νερό ιοντικών υγρών αποδεικνύεται δυσκολότερη δεδομένου ότι απαιτεί βήματα καθαρισμού προτού να ληφθεί το επιθυμητό ιοντικό υγρό. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα με μια αντίδραση μετάθεσης αλάτων αργύρου όπως το AgBF_4 . Δυστυχώς, αυτή η προσέγγιση δεν είναι οικονομικώς αποδοτική καθώς παράγεται ως παραπροϊόν μεγάλη ποσότητα αλογονίδιο του αργύρου.

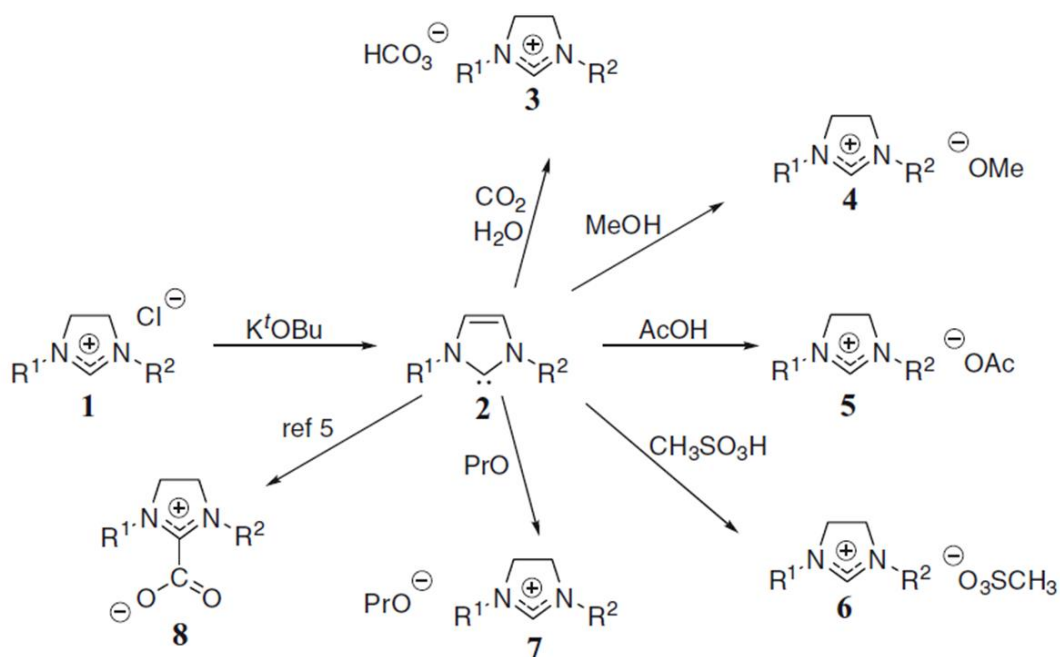


Σχήμα 2.11. Γενικός μηχανισμός της αντίδρασης μετάθεσης

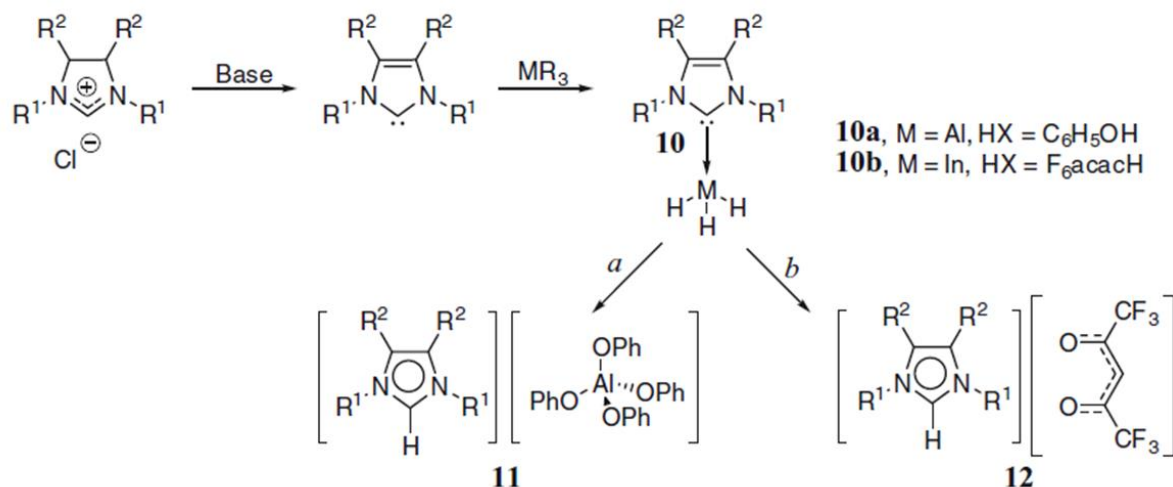
2.4.2. Σύνθεση άνευ αλογόνου

Η παραγωγή ιοντικών υγρών, με μεγάλο βαθμό καθαρότητας, δεν είναι εφικτή καθώς μολύνονται από παραπροϊόντα των αλογόνων. Οι φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να αλλάξουν δραστικά με την παρουσία αλογονιδίων και μπορούν ακόμη και να οδηγήσουν στη δηλητηρίαση και την απενεργοποίηση του καταλύτη. Ως εκ τούτου, προτιμώνται οι συνθέσεις άνευ αλογόνου.

Ιμιδαζόλια μπορούν να παραχθούν με τη χρησιμοποίηση NHC ως ενδιάμεσο, τα οποία έχουν ένα απομονωμένο ζευγάρι ηλεκτρονίων σε ένα άτομο άνθρακα που τα καθιστά πολύ δραστικά. Η σύνθεση ιοντικών υγρών μέσω των NHC μπορεί να επιτευχθεί αντιδρώντας με οξέα χρησιμοποιώντας είτε συμπλέγματα NHC (Σχήμα 2.12) είτε NHC-οργανομεταλλικά ενδιάμεσα (Σχήμα 2.13).

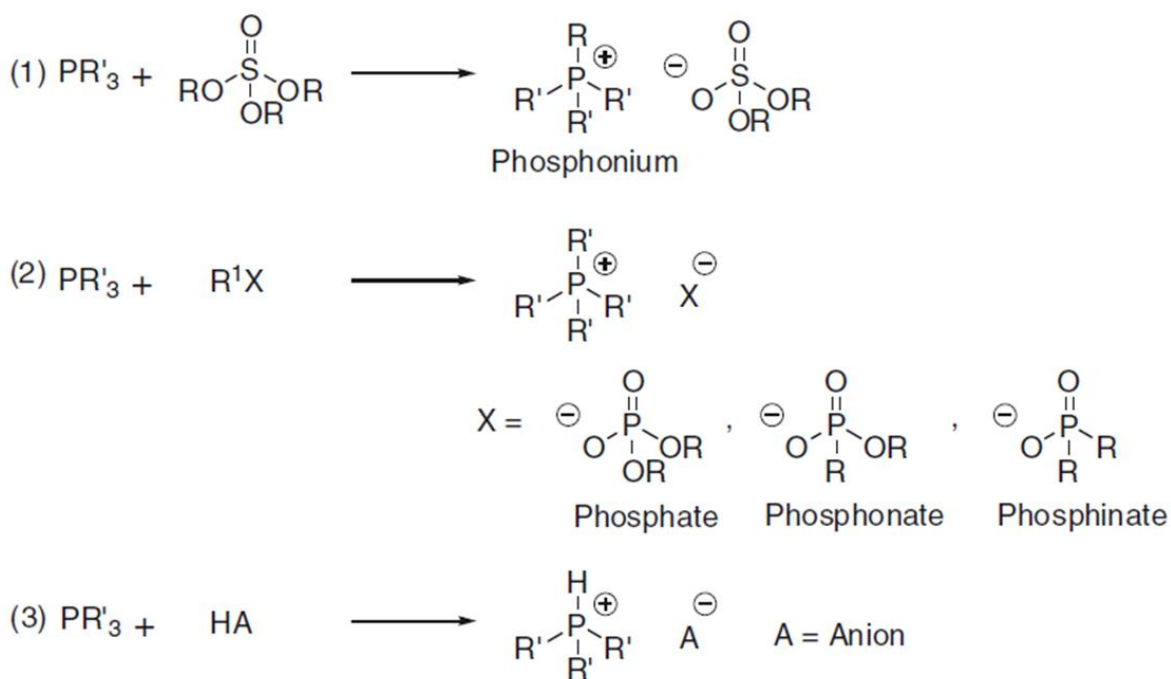


Σχήμα 2.12. Μέθοδοι σύνθεσης ποικίλων ιοντικών υγρών με συμπλέγματα NHC

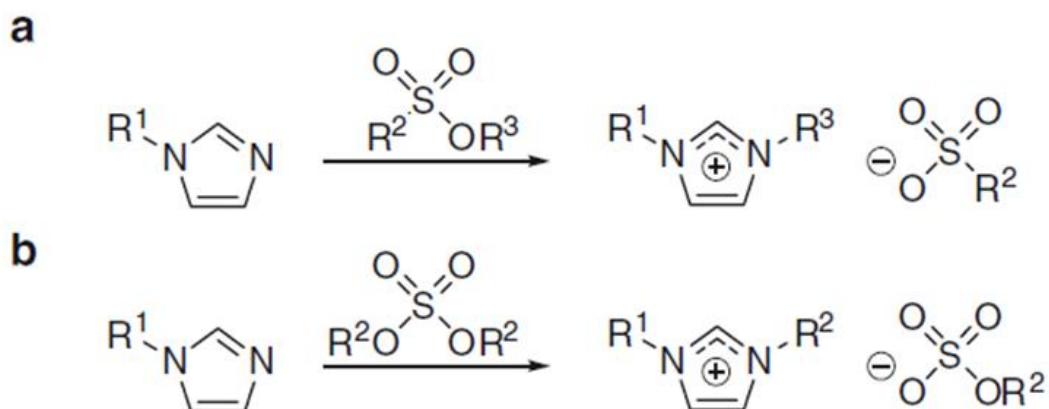


Σχήμα 2.13. Η αντίδραση NCH-οργανομεταλλικών ενδιαμέσων με οξέα

Ιοντικά υγρά βασισμένα σε φώσφορο και θείο χωρίς αλογόνο μπορούν να παραχθούν με τις μεθόδους του Σχήματος 2.14 και του Σχήματος 2.15 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.14. Μέθοδοι σύνθεσης ιοντικών υγρών φωσφονίου χωρίς αλογόνο



Σχήμα 2.15. Μέθοδοι σύνθεσης χωρίς αλογόνο (a) θειικού άλατος και (b) σουλφονικού ιοντικού υγρού

2.4.3. Μεταφορά πρωτονίου

Τα πρωτικά ιοντικά υγρά μπορούν να συντεθούν με αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted σε στοιχειομετρική αναλογία απουσία σχηματισμού παραπροϊόντων. Στις περιπτώσεις αυτές μπορεί να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξέος και βάσης ή ακόμα και εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

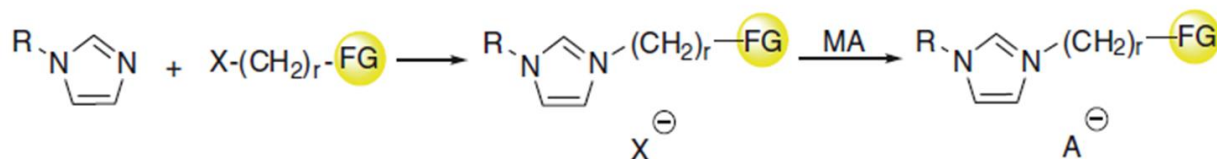
2.4.4. Ειδικές κατηγορίες

1. Ιοντικά υγρά αλάτων

Τα ιοντικά υγρά που αποτελούνται από συμπλέγματα στοιχείων μετάπτωσης που περιέχουν ανιόντα ήταν μεταξύ των πρώτων ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (RTILs) που αναπτύχθηκαν. Αυτά τα ιοντικά υγρά μπορούν να συντεθούν με αντίδραση αλογονιδίων φωσφονίου/ιμιδαζολίου με αλογονίδια μετάλλων ή με αντίδραση μετάθεσης ανιόντων αλκαλικών αλάτων. Αυτά τα μεταλλικά άλατα μπορούν να υποδιαιρεθούν σε τρεις ομάδες: μέταλλα μετάπτωσης, μεταλλικά άλατα p-block και f-block.

2. Λειτουργικά ιοντικά υγρά

Μέχρι πρόσφατα, τα λειτουργικά ιοντικά υγρά παρασκευάζονταν με μετατόπιση του αλογονιδίου από το οργανικό αλογονίδιο που περιέχει τη λειτουργική ομάδα από μία ιμιδαζόλη, φωσφίνη, κ.λπ., όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.16. Κλασική μέθοδος λειτουργικών ιοντικών υγρών

Πρόσφατα, έχουν σχεδιαστεί, συντεθεί και χαρακτηριστεί καινοτόμα λειτουργικά ιοντικά υγρά. Μερικά παραδείγματα είναι τα εξής:

- Σύνθεση ιοντικών υγρών με δύο όξινες άκρες κατά Bronsted με τις ομάδες COOH, HSO₄ ή H₂PO₄ με χρήση μεθυλιμιδαζόλης με όξινα τμήματα κατά Bronsted.
- Σύνθεση ιοντικών υγρών με αμινοξέα ως ανιόντα με εξουδετέρωση μεταξύ [Emin][OH] και αμινοξέος.
- Σύνθεση ιοντικών υγρών με αιθέρα ή αλκοόλη με αλκυλίωση της μεθυλιμιδαζόλης με αλκυλαλογονίδιο, ακολουθούμενη από ανταλλαγή του αλόγονου με KPF₆ για μείωση της περιεκτικότητας σε αλόγονο.

2.5. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

- **Υψηλό κόστος**

Οι τιμές των ιοντικών υγρών κυμαίνονται περίπου στα 1000 – 10000 € ανά κιλό, έναντι πχ 0,30 € για την ακετόνη και 0,20 € για το τολουόλιο. Η τιμή μπορεί να μειωθεί γύρω στα 200 € ανάλογα με τη σύνθεση, την καθαρότητα και την ποσότητα παραγωγής. Η διαφορά αυτή μπορεί να ελαττωθεί αν ληφθούν υπόψη η ικανότητα προς ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση. Επίσης αντισταθμίζεται

από το κόστος των καταλυτών και τη μεγαλύτερη απόδοση και εκλεκτικότητα της αντίδρασης.

- **Έλλειψη αρκετών δεδομένων ασφαλείας για την υγεία και το περιβάλλον**

Τα ιοντικά υγρά αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια, οπότε μελέτες για την τοξικότητα και την περιβαλλοντική συμβατότητα είναι σε πρώιμο στάδιο, κάτι το οποίο αυξάνει την ανησυχία για το πόσο μπορούν να συμπεριληφθούν στους “πράσινους διαλύτες”.

- **Αδυναμία πρόβλεψης της σταθερότητας τους**

Είναι περιορισμένη η γνώση για τη σταθερότητα των ιοντικών υγρών, λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος χρήσης τους. Επειδή τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι μάλλον σύνθετα, η σταθερότητα τους δεν μπορεί να προβλεφθεί εύκολα. Υπάρχει αβεβαιότητα για τη θερμική σταθερότητα και την ευαισθησία στο νερό και τις προσμίξεις (αλογονίδια-νερό) που προκύπτουν κατά την παρασκευή τους.

- **Ακατάλληλα για κάθε τύπου αντίδραση**

Η χρήση των ιοντικών υγρών ως εναλλακτικών διαλυτών δεν είναι δυνατή για όλα τα είδη των αντιδράσεων. Τα ουδέτερα ιοντικά υγρά είναι συνήθως πιο

ιξώδη από τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες . Λόγω του αυξημένου ιξώδους τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υψηλά μοριακά αντιδραστήρια ή προϊόντα (που είναι ιδιαίτερα ιξώδη) στα ουδέτερα ιοντικά υγρά, όπως οι πολυμερισμοί.

Μερικές φορές, είναι απαραίτητοι οι συνδιαλύτες για να χαμηλώσουν το ιξώδες του ιοντικού υγρού. Επιπλέον, τα κατάλοιπα των ιόντων των αλογονιδίων μπορούν να δηλητηριάσουν ορισμένα είδη καταλυτών.

- **Ανάκτηση του προϊόντος από το ιοντικό υγρό**

Για την ανάκτηση του προϊόντος στην περίπτωση που παρουσιάζει αμοιβαία διαλυτότητα με το ιοντικό υγρό απαιτείται κάποια διαδικασία ανάκτησης, η οποία μπορεί να είναι απόσταξη ή εξάτμιση (για πτητικά και θερμικά σταθερά προϊόντα) ή εκχύλιση με την προσθήκη ενός συνδιαλύτη, ο οποίος είναι μη αναμίξιμος με το ιοντικό υγρό και αναμίξιμος με το προϊόν ή το αντίθετο. Μία καλή λύση είναι η χρήση υπερκρίσιμου CO₂ ως διαλύτη για τις εκχυλίσεις προϊόντων από ιοντικά υγρά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών ποικίλλουν με βάση την μοριακή δομή τους. Γίνεται ιδιαίτερη προσπάθεια όσον αφορά στον προσδιορισμό και στην κατανόηση εκείνων των ιοντικών υγρών που έχουν τις πιο χρήσιμες ιδιότητες σε οποιαδήποτε δεδομένη εφαρμογή. Στόχος είναι να παρουσιαστεί η προοπτική της χρήσης των ιοντικών υγρών σε μια σειρά ηλεκτροχημικών τεχνολογιών, συμπεριλαμβανομένων των προηγμένων μπαταριών, των ευαισθητοποιημένων φωτοβολταϊκών κυττάρων με χρωστική, των υπερπυκνωτών, των κελιών καυσίμων, των θερμο-κυψελών, της διάσπασης νερού για παραγωγή υδρογόνου, καθώς επίσης και σε μη ηλεκτροχημικούς τομείς όπως η δέσμευση του CO₂ και σε θερμικές εφαρμογές ενεργειακής αποθήκευσης.

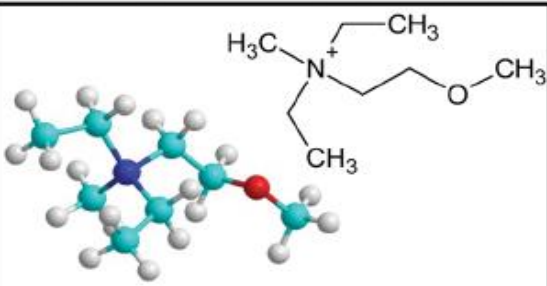

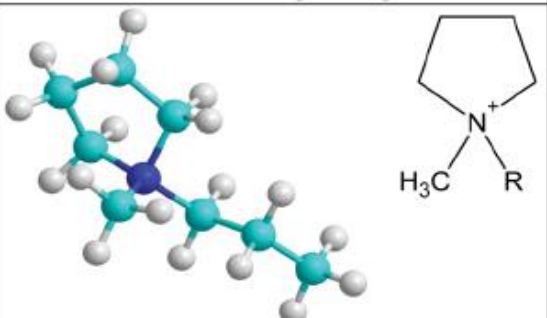
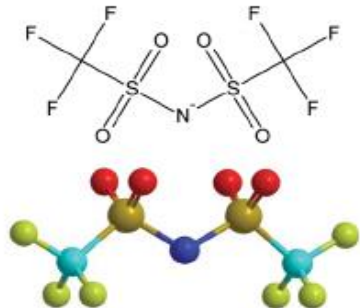
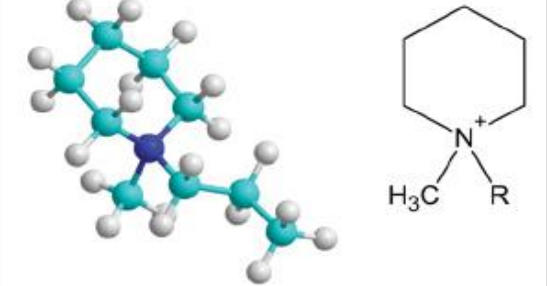
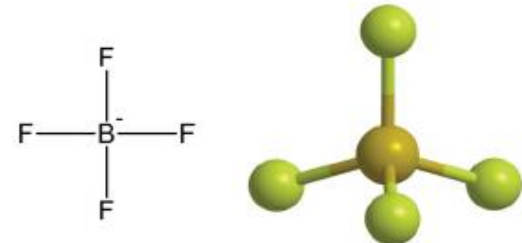
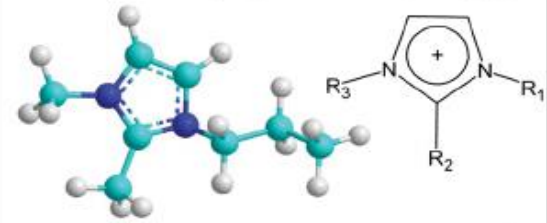
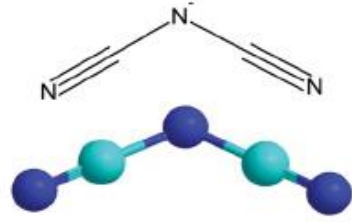
3.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

Κελιά λιθίου και ιόντων λιθίου

Οι σπουδαίες ιδιότητες των ιοντικών υγρών, ιδίως η υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα ορισμένων τύπων κατιόντων και ανιόντων, τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογές σε υψηλής ενέργειας ηλεκτροχημικές συσκευές όπως οι μπαταρίες λίθιου. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν ως ηλεκτρολύτες είναι η περιορισμένη πτητικότητα και ευφλεκτότητα, προσφέροντας τη δυνατότητα ασφάλειας και σταθερότητας.

Η ικανοποιητική σταθερότητα στην ηλεκτροχημεία λίθιου των ιοντικών υγρών τεταρτοταγούς αμμωνίου και φωσφονίου $[\text{Ntf}_2]^-$ [76,77], προκάλεσε το ενδιαφέρον των ερευνητών (οι δομές και η ονοματολογία κάποιων συχνά χρησιμοποιούμενων ιοντικών υγρών συνοψίζονται στο Σχήμα 3.1).

Τα ιοντικά υγρά κυκλικού πυρρολιδινίου και πιπεριδινίου $[\text{Ntf}_2]^-$, τα οποία είναι λιγότερο ιξώδη και ελαφρώς πιο σταθερά από τα αλειφατικά κατιόντα, χρησιμοποιούνται για καλύτερη απόδοση του κύκλου ζωής του λιθίου [78]. Γίνεται επίσης εφαρμογή μικρών κατιόντων φωσφονίου (με $[\text{Ntf}_2]^-$) συμπεριλαμβανομένης της χρήσης τους σε υψηλής τάσης καθόδους [79,80].

Cations	Anions
 <p><i>N,N</i>-diethyl-<i>N</i>-methyl-<i>N</i>-(2-methoxyethyl) ammonium, [DEME]⁺</p>	 <p>Bis(fluorosulfonyl)imide, [FSI]⁻</p>
 <p><i>N</i>-methyl-<i>N</i>-alkyl pyrrolidinium, [C_nmpyr]⁺</p>	 <p>Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [NTf₂]⁻</p>
 <p><i>N</i>-methyl-<i>N</i>-alkyl piperidinium, [C_nmpip]⁺</p>	 <p>Tetrafluoroborate, [BF₄]⁻</p>
 <p>1,2-dialkyl methylimidazolium, C_nC_nmim⁺</p>	 <p>Dicyanamide, [dca]⁻</p>

* R groups – typically ethyl, propyl, butyl.

this compound (along with many other nitrogen centred anions) is described as an “amide” in the inorganic literature, but incorrectly as an “imide” in the materials and electrochemical literature. FSI should also be described as an amide (ie FSA) but that is so uncommon in this field that we have retained FSI in this article.

Σχήμα 3.1. Συνήθη ιόντα ιοντικών υγρών που εμφανίζονται σε ενεργειακές εφαρμογές

Στη χρήση των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολυτών σε μπαταρίες λίθιου, σημαντική είναι και η παρουσία των διαλυμένων ιόντων λίθιου στον όγκο του διαλύματος, και στην ιοντική μεταφορά και στις αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η κατάλληλη επιλογή κατιόντων και ανιόντων και η χρήση πρόσθετων ουσιών και διαλυτών επηρεάζουν κατάλληλα τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτών [81-85].

Είναι ιδιαίτερα σημαντική, ως εκ τούτου, η κατανόηση του ρόλου συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων σε κάθε σύστημα ιοντικού υγρού (π.χ. σχέση κατιόντος και ανιόντος, ηλεκτροχημική σταθερότητα, προϊόντα διάσπασης) που επηρεάζουν την μεταφορά μέσω ιόντων λίθιου και τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτροδίων που εμφανίζονται σε ένα λειτουργικό κελί λιθίου.

Η επιτακτική ανάγκη για μεγάλης κλίμακας ενεργειακή αποθήκευση προκειμένου να βελτιωθούν οι εγκαταστάσεις ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, ευνοεί την ανάπτυξη των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολυτών, με τις απαιτήσεις για μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα να γίνονται λιγότερο σημαντικές έναντι της ασφάλειας, της ευρωστίας, του μεγάλου κύκλου ζωής και της δυνατότητας λειτουργίας τους σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Δίνεται μια εξαιρετική ευκαιρία στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών, με την εγγενή σταθερότητά τους, να προσφέρουν πιθανές λύσεις στις ελλείψεις της τρέχουσας τεχνολογίας.

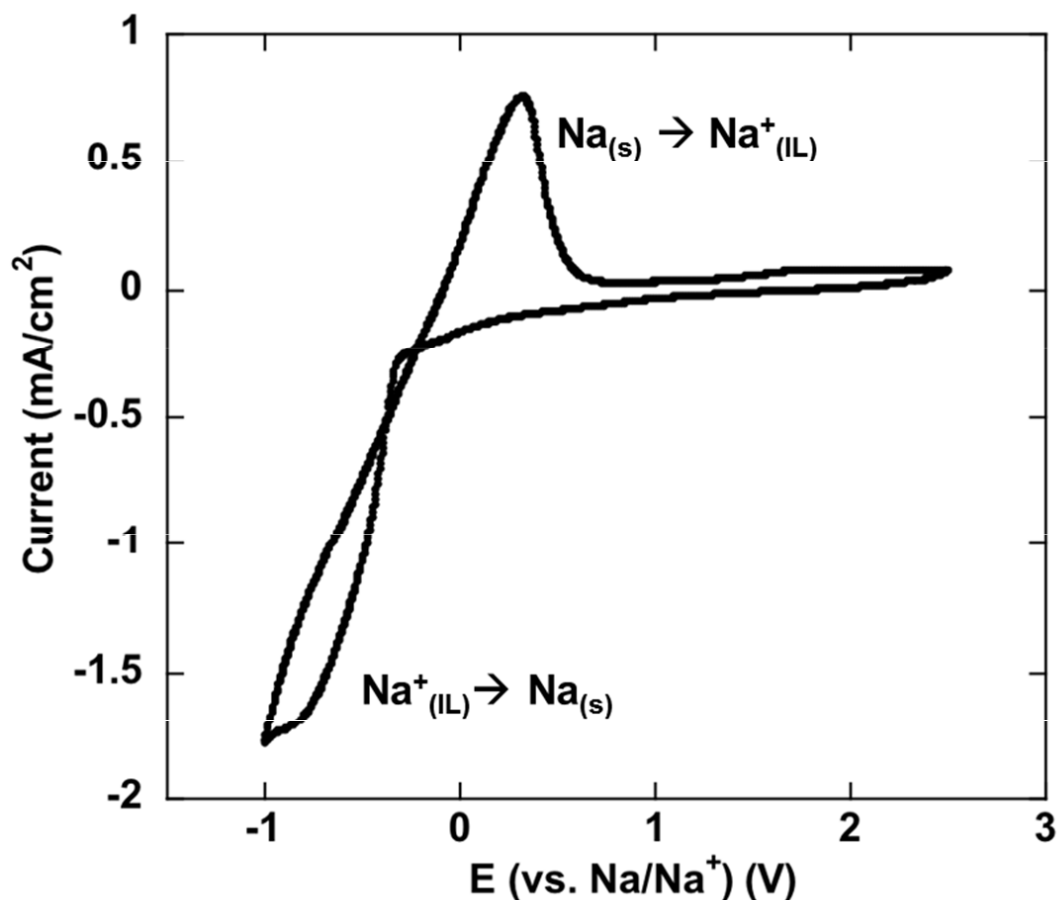
Αν και η μεγάλη πλειοψηφία της έρευνας των ιοντικών υγρών σε μπαταρίες λίθιου ήταν πάνω στη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες, η πολυτιμότερη συμβολή τους προέρχεται από τη χρήση τους ως διαλύτες στη σύνθεση ανόργανων υλικών ηλεκτροδίων. Οι διαδικασίες χαμηλότερων θερμοκρασιών δημιουργούν τη δυνατότητα μειωμένου κόστους και σταθεροποίησης των μετασταθών φάσεων

προσφέροντας μια σειρά νέων χαμηλού κόστους/υψηλής ενέργειας υλικών που ήταν προηγουμένως αδύνατη.

Κελιά νατρίου και ιόντων νατρίου

Τα τελευταία χρόνια η ανησυχία της διαθεσιμότητας του λιθίου, και επομένως και του κόστους του, έχει οδηγήσει στη χρήση άλλων μετάλλων όπως το νάτριο, το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία, είναι φιλικά προς το περιβάλλον και ασφαλέστερα (στην περίπτωση του μαγνησίου και του ψευδαργύρου ιδίως) από το λίθιο. Τα αυξανόμενα σε αριθμό ηλεκτρικά οχήματα και η χρήση του λιθίου σε μπαταρίες για μεγάλης κλίμακας ενεργειακή αποθήκευση, επιβαρύνουν τη διαθεσιμότητα και το κόστος του μετάλλου του λιθίου.

Κατά συνέπεια άλλες τεχνολογίες, συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών Na-ιόντος, Mg-αέρα και Zn-αέρα, παρέχουν την ίδια ενεργειακή πυκνότητα όπως το λίθιο. Οι ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών είναι μια προφανής επιλογή για όλους τους λόγους που είναι χρήσιμοι και στις διαδικασίες λιθίου, ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο, χαμηλή πτητικότητα και υψηλή θερμική σταθερότητα.



Σχήμα 3.2. Ο αντιστρεπτός κύκλος νατρίου σε $[C_4mpyr][NTf_2]$ ηλεκτρόδιο ιοντικού υγρού

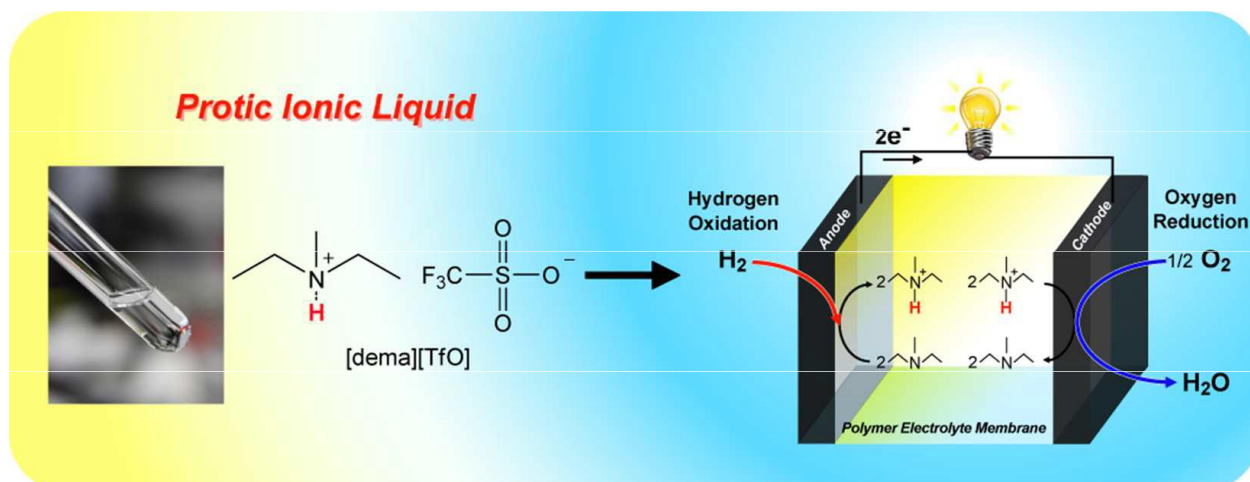
3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Μέχρι την τελευταία δεκαετία, φαίνεται ότι, παρά την ιστορία 150 ετών της έρευνας για τα κελιά καυσίμου, δεν είχε εξεταστεί, ή τουλάχιστον πετύχει η χρήση άλλων μεταφορέων πρωτονίων εκτός από τα ιόντα υδρονίου ή υδροξειδίου στο κελί καυσίμου. Ένα ελπιδοφόρο αποτέλεσμα είχε ο Sun [86] με τη χρήση πρωτικών ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών, και μίγματα αυτών.

Η ομάδα του Watanabe [87], χρησιμοποιώντας πρωτικά ιοντικά υγρά, κατέδειξε μεταφορά πρωτονίου σε συμπυκνωμένο μη υδατικό διάλυμα ιμιδαζολίου $[Ntf_2]^+$ [88] και δημοσίευσε την επιτυχή εφαρμογή αυτής της αρχής σε ένα απλό κελί καυσίμου (Σχήμα 3.3)[89].

Παράλληλες προσπάθειες της ομάδας Angell επικεντρώθηκαν στη χρήση νιτρικού αιθυλαμμωνίου για παρόμοιο σκοπό και απέκτησαν το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την τεχνολογία κελιών καυσίμου που χρησιμοποιούν ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες [90].

Εκτός από την καινοτομία, ενθουσιασμός στον τομέα κελιών καυσίμου δημιουργείται από τη δημοσίευση της Susan, όπου προκύπτει δυνατότητα δημιουργίας ηλεκτρολυτών που δεν περιορίζονται από το διαλύτη-νερό, αλλά μπορούν να είναι ευμετάβλητα. Επιπλέον, οι άνυδρες και υψηλής θερμοκρασίας συνθήκες λειτουργίας που επιτρέπονται από τέτοιους ηλεκτρολύτες, δίνουν τη δυνατότητα περιορισμού της δηλητηρίασης από μονοξείδιο του άνθρακα και της διάβρωσης του καταλύτη ευγενούς μετάλλου.



Σχήμα 3.3. Εφαρμογή ιοντικών υγρών ως μεταφορείς πρωτονίων για κελί καυσίμου σε άνυδρες συνθήκες μέσης θερμοκρασίας

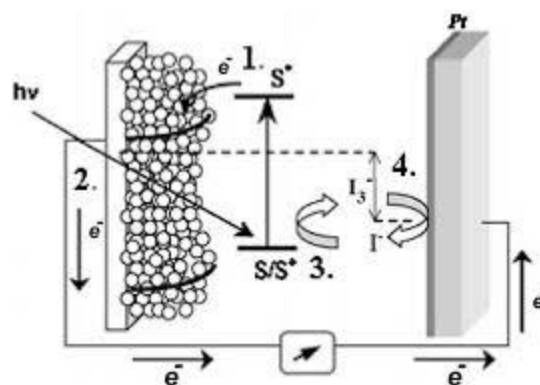
Ένα περαιτέρω βήμα έγινε πρόσφατα από τον Belieres [91], ο οποίος ανακάλυψε ότι το μικρό κατιόν NH_4^+ , μπορεί να εξυπηρετήσει τον ίδιο σκοπό με το H_3O^+ . Περιέγραψαν υγρούς ηλεκτρολύτες, μιγμάτων αμμωνιακών αλάτων που είχαν θερμοκρασίες τήξης κατώτερες των $100^\circ C$ (κατάλληλους ως ανόργανα ιοντικά υγρά). Στα συστήματα που περιέχουν νιτρικό ανιόν φαίνεται να μην υπάρχει σχεδόν κανένα ενεργειακό εμπόδιο στη μείωση οξυγόνου.

Αυτός ο τομέας εφαρμογής των ιοντικών υγρών σε μέσης θερμοκρασιακής κλίμακας κύτταρα καυσίμου έχει σαφώς ένα σημαντικό δυναμικό και απαιτούνται περαιτέρω έρευνες ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων σε θερμοκρασίες $>100^\circ C$. Μια από τις ενδιαφέρουσες προοπτικές είναι ότι οι εφαρμογές των υγρών αλάτων δεν περιορίζονται σε θερμοκρασίες $<100^\circ C$ και ότι τα άλατα οργανικής και ανόργανης φύσης έχουν σημεία τήξης γύρω και επάνω από $100^\circ C$.

3.3. ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΗ

Η διάταξη της συγκεκριμένης κυψελίδας (DSSC) [92] αποτελείται από ένα διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται απόθεση TiO_2 το οποίο παίζει το ρόλο της ανόδου (Σχήμα 3.4). Στην επιφάνεια του TiO_2 προσροφάται κατάλληλος ευαισθητοποιητής και στη συνέχεια τοποθετείται ένα δεύτερο διαφανές αγώγιμο στρώμα το οποίο παίζει το ρόλο της καθόδου. Τέλος, μεταξύ των ηλεκτροδίων παρεμβάλλεται κάποιος ηλεκτρολύτης.

Τα μόρια της χρωστικής απορροφούν το φως που προσπίπτει στην κυψελίδα και διεγείρονται, με αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να πάει στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Στη συνέχεια η χρωστική αναγεννάται και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Καμία χημική ουσία δεν παράγεται ή καταναλώνεται κατά τη λειτουργία της κυψελίδας.

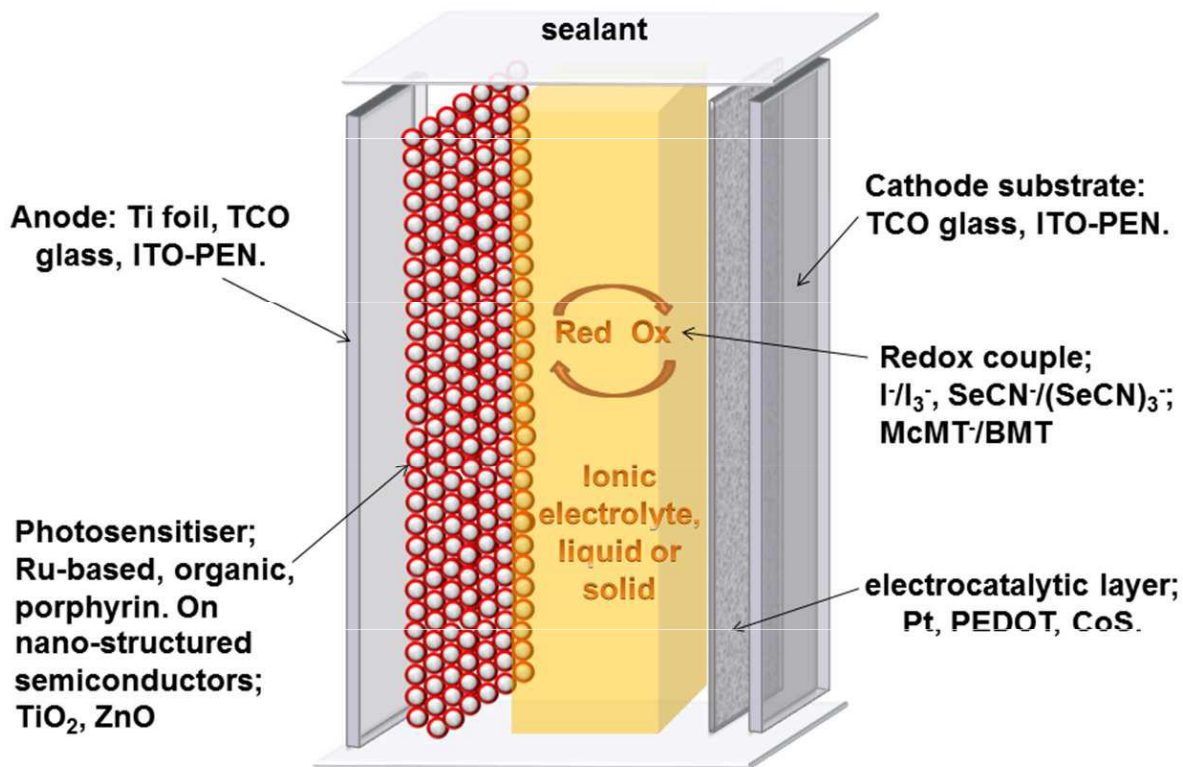


Σχήμα 3.4. Σχηματική δομή των DSSC

Τα DSSC κατασκευάζονται εύκολα, αξιοποιούν το φάσμα του ορατού φωτός και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή διαπερατών παραθύρων με ηλιακά κύτταρα. Η υψηλότερη απόδοση που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα είναι 11.10% χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη ακετονιτριλικής βάσης [93], αλλά αυτό μειώνεται σημαντικά με χρήση ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού [94].

Το ενδιαφέρον στη χρήση ιοντικών υγρών ως μη πτητικοί ηλεκτρολύτες στα DSSC προέρχεται από την επιθυμία να αναπτυχθούν μεγαλύτερης διάρκειας συσκευές. Η επαναλαμβανόμενη έκθεση των DSSC στην ηλιακή θέρμανση (>70°C για περισσότερο από το 10% της ζωής τους), επιβάλλει την ανάπτυξη σταθερών συσκευών και η πτητικότητα των κλασικών απρωτονικών ηλεκτρολυτών είναι ένα σημαντικό ζήτημα.

Τα συστατικά μιας κλασικής δομής «σάντουιτς» των DSSC, συμπεριλαμβανομένων των παραλλαγών των υλικών των συσκευών ιοντικών υγρών, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5. Η δομή «σάντουιτς» των DSSC, με ορισμένα από τα διαφορετικά συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτες ιοντικού υγρού

Γενικά, οι ηλεκτρολύτες ιοντικού υγρού για DSSC χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό οξειδοαναγωγικού ενεργού άλατος με ένα ιοντικό υγρό χαμηλού ιξώδους, για να μεγιστοποιηθεί το ποσοστό διάχυσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

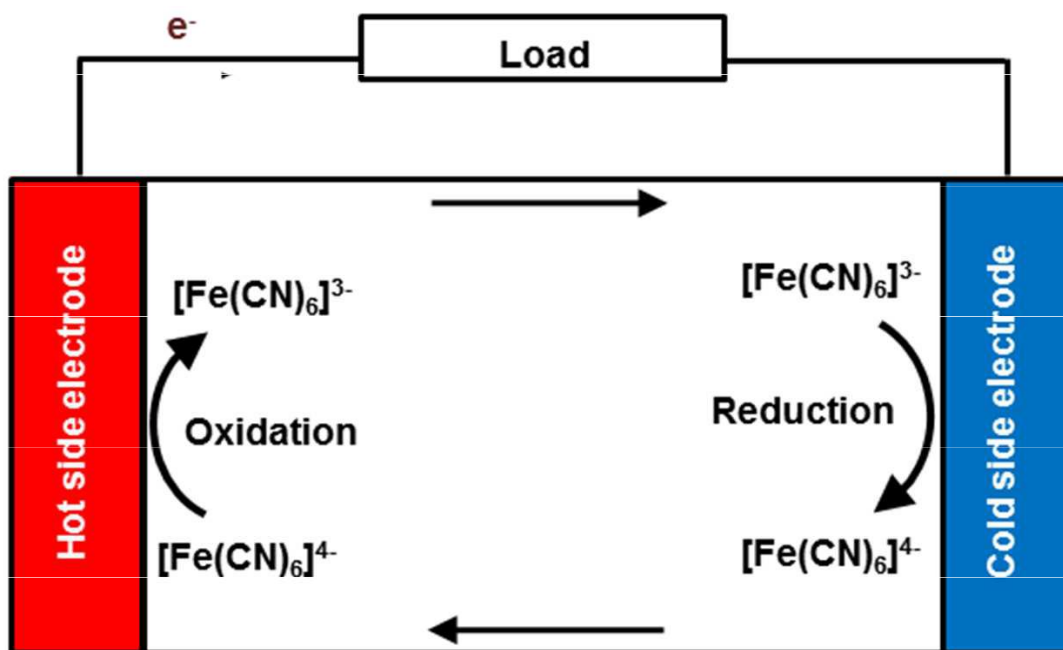
Τα οφέλη της χρήσης ιοντικών υγρών θα είναι πιο χρήσιμα ακόμα στην τεχνολογία εύκαμπτων DSSC με πλαστικά υποστρώματα [95]. Είναι

καταλληλότερα για χρήση σε μεγάλη κλίμακα, είναι ελαφρύτερα και έχουν ένα ευρύτερο φάσμα πιθανών εφαρμογών. Η χρήση των ιοντικών υγρών περιορίζει τα προβλήματα της εξάτμισης του διαλύτη μέσω των πλαστικών υποστρωμάτων, με συνέπεια μια αυξανόμενη μακροπρόθεσμη απόδοση.

3.4. ΘΕΡΜΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΕΛΙΑ

Τα θερμο-ηλεκτροχημικά κελιά είναι τα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των κλασικών θερμοηλεκτρικών συσκευών με ημιαγωγούς. Τα κελιά μπορούν άμεσα να μετατρέψουν τη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική και να προσφέρουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης ποσών ενέργειας από τις διαθέσιμες πηγές θερμότητας, παραδείγματος χάριν από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, ή από γεωθερμικές πηγές. Οι απαιτήσεις των ηλεκτρολυτών αυτών των κυττάρων είναι παρόμοιες με αυτές των DSSC.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, το κελί περιέχει ένα ηλεκτροχημικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, σε μια ιοντικά αγωγίμη φάση, με τα δύο ηλεκτρόδια σε διαφορετικές θερμοκρασίες [96,97]. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων επιφέρει μια διαφορά τάσης. Τα θερμο-ηλεκτροχημικά κελιά μπορούν να θεωρηθούν ως συστήματα ανανεώσιμης ενέργειας επειδή μπορούν να παράγουν μια σταθερή τάση χωρίς αλλαγή στη σύνθεση των ηλεκτρολυτών εφ' όσον υπάρχει σταθερή εισροή θερμικής ενέργειας.



Σχήμα 3.6. Σχηματική παράσταση θερμο-ηλεκτροχημικού κελιού που χρησιμοποιεί το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη

Πολλά ιοντικά υγρά όπως το $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Ntf}_2]$ λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας. Αυτή είναι μια βασική ιδιότητα που προτρέπει τη χρήση τους σε θερμο-ηλεκτροχημικά κελιά, παράγοντας υψηλότερες τάσεις λόγω της δυνατότητας λειτουργίας σε μεγαλύτερες διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επιπλέον, οι συσκευές έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ως αποτέλεσμα της αμελητέας τάσης ατμών του ιοντικού υγρού.

Η θερμική αγωγιμότητα του ιοντικού υγρού είναι επίσης μια βασική παράμετρος που καθορίζει την αποδοτική μετατροπή της θερμικής σε ηλεκτρική

ενέργεια σε αυτές τις συσκευές. Οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας των ιοντικών υγρών είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του νερού (για παράδειγμα, $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ για το $[\text{C2mim}][\text{BF}_4]$ και $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ για το νερό [98,99]). Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα για αποδοτικές εφαρμογές θερμο-ηλεκτροχημικών κελιών, καθώς υλικά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα οδηγούν σε απώλεια θερμικής ενέργειας στο κελί και επιτρέπουν μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

3.5. ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (ECS) ή υπερπυκνωτές είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας που μπορούν να φορτιστούν και να εκφορτιστούν σε μερικά λεπτά ή ακόμα και σε δευτερόλεπτα. Πραγματοποιείται ιοντική προσρόφηση από έναν ηλεκτρολύτη είτε στο διπλό στρώμα του ηλεκτροδίου στους ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLC), ή σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ψευδο-χωρητικών υλικών. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται ήδη σε πολλές εφαρμογές, όπου απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας για λίγα δευτερόλεπτα, όπως στις γραμμές των τραμ, τα αεροσκάφη, τα αυτοκίνητα κ.ά [100].

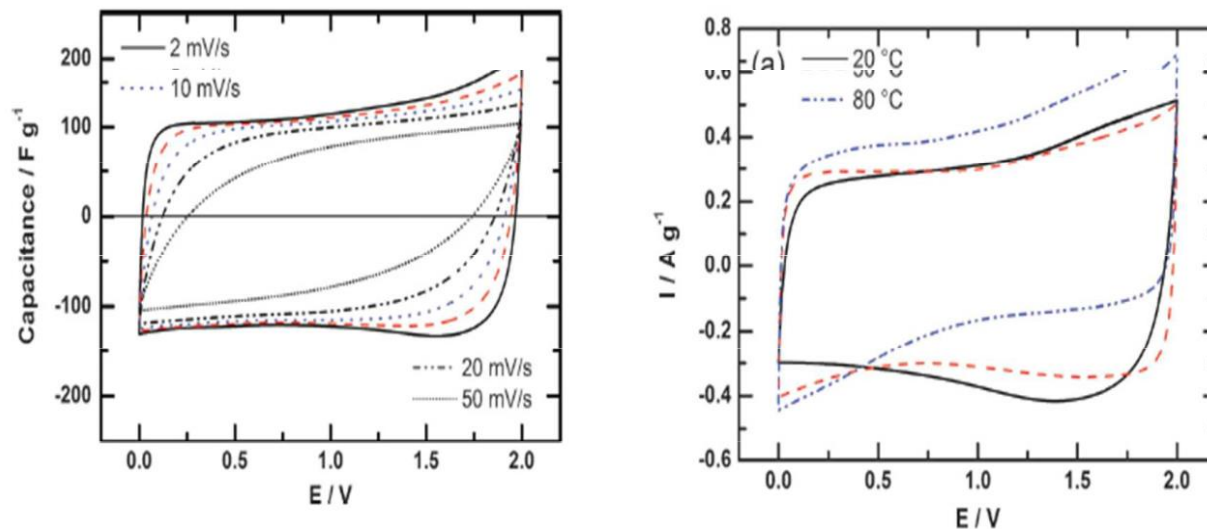
Χάρη στις σημαντικές ιδιότητές τους, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ηλεκτροχημικής σταθερότητας, της θερμικής σταθερότητας, των χαμηλών σημείων τήξης (κάτω από 20°C) και της χαμηλής τάσης ατμού [101], τα ιοντικά υγρά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία όσον αφορά στη χρήση τους σε υπερπυκνωτές. Χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε EDLC για να δημιουργήσουν υψηλής αγωγιμότητας ηλεκτρολύτες [102,103], χάρη στην υψηλή

διαλυτότητα των ιοντικών υγρών στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στους υπερπυκνωτές [104.105].

Σημαντική βελτίωση στην ενεργειακή πυκνότητα μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της τάσης του κελιού [106]. Χαρακτηριστικά, η τάση επηρεάζεται κυρίως από την ηλεκτροχημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Στους ηλεκτρολύτες σε υδατικό διάλυμα, η τάση δεν μπορεί να υπερβεί το 1.0V στις περισσότερες περιπτώσεις. Στους ηλεκτρολύτες σε άνυδρες συνθήκες, η τάση φθάνει τα 2.7V χάρη στη χρήση οργανικών διαλυτών. Μία άνοδος της τάσης από 2.7V σε 3.7V θα οδηγούσε σε ενεργειακή αύξηση κατά 50%, και αυτός είναι ακριβώς ο ρόλος των ιοντικών υγρών.

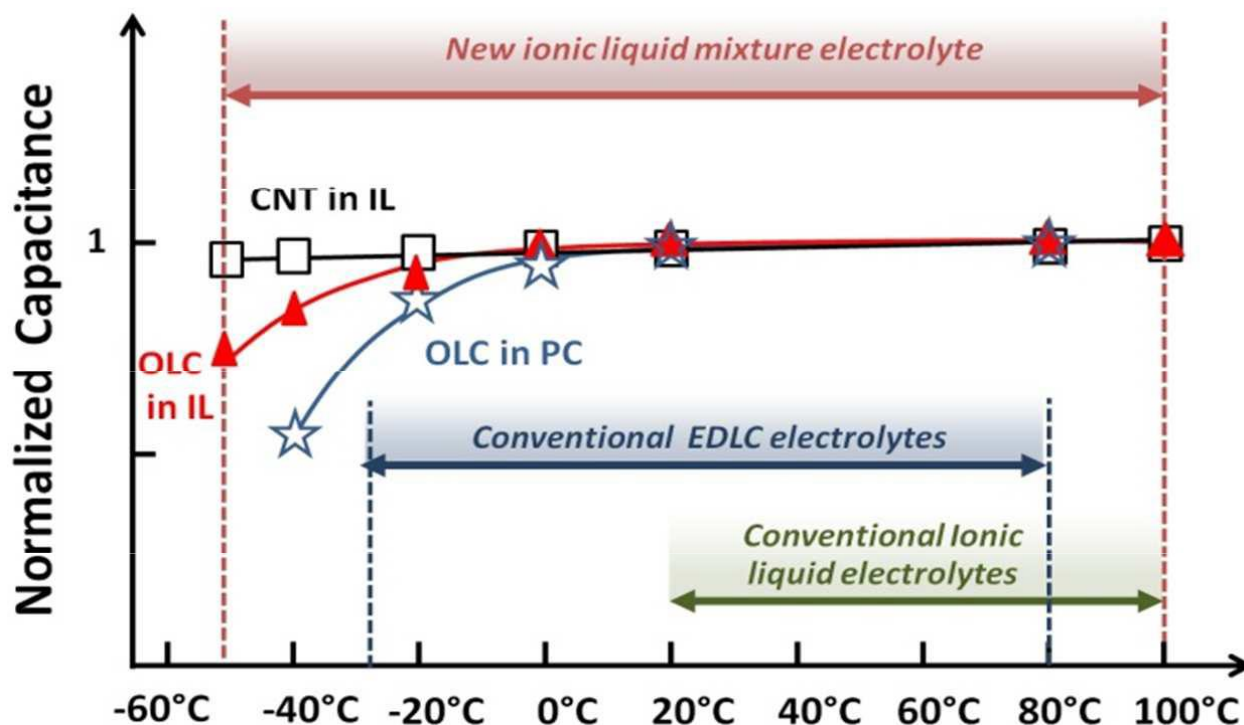
Η ασφαλής λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη χρησιμοποίηση ηλεκτρολυτών ιοντικού υγρού στα συστήματα ηλεκτροχημικών πυκνωτών. Χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα ως αρνητικό ηλεκτρόδιο και πολυμεθυλοθειοφαίνιο ως θετικό ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού πυρρολιδινιακής βάσης, η τάση φθάνει μέχρι 3.5V, με συνέπεια την ενισχυμένη σταθερότητα και την ενεργειακή πυκνότητα [107].

Μια άλλη προσέγγιση περιλαμβάνει την προσθήκη πρωτικών ιοντικών υγρών (PIL), τα οποία επιφέρουν μια σημαντική αύξηση χωρητικότητας πάνω από 120 F/g για πορώδεις άνθρακες σε θερμοκρασία δωματίου. Εντούτοις, η εύκολη μεταφορά πρωτονίων περιορίζει το ηλεκτροχημικό παράθυρο λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, με συνέπεια τη μέγιστη τάση των 2V περίπου (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7. Κυκλικά βολταμμογράμματα για κελί με ενεργό άνθρακα σε $[Et_3NH][NTf_2]$ στους $20^\circ C$ (αριστερά) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (δεξιά)

Πρόσφατα, μια άλλη προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε για να αντιμετωπίσει τη χαμηλή αγωγιμότητα και το υψηλό ιξώδες των ιοντικών υγρών. Αποδείχθηκε ότι ο σωστός συνδυασμός νανοδομής των ηλεκτροδίων άνθρακα και ευτηκτικού μίγματος ιοντικού υγρού μπορεί να επεκτείνει το θερμοκρασιακό εύρος της ενεργειακής αποθήκευσης (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8. Χωρητικότητα σε απρωτικούς ηλεκτρολύτες και σε ηλεκτρολύτες ιοντικού υγρού

3.6. ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΤΕΣ

Ο ηλεκτρομηχανικός ενεργοποιητής είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική. Η ηλεκτροχημική λειτουργία του επωφελείται από τα ίδια πλεονεκτήματα των ηλεκτρολυτών ιοντικού υγρού, όπως όλα τα ανωτέρω. Οι ενεργοποιητές πολυμερών (EAP) είναι ελπιδοφόρα καθώς έχουν μοναδικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα όπως η μαλακή κίνηση, το χαμηλό βάρος και η ευελιξία [108-117]. Οι ενεργοποιητές EAP είναι ταξινομημένοι σε δύο

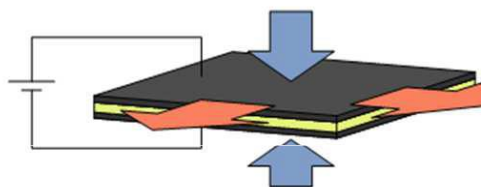
ομάδες: στους ηλεκτρονικούς ενεργοποιητές EAP και στους ιοντικούς (Σχήμα 3.9)[108,109].

EAP (Electroactive Polymer) Actuators

Polymeric materials that expand/shrink or bend with voltage application

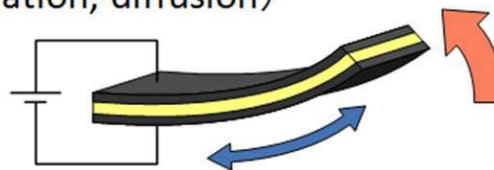
Electronic EAP

Motive force: Coulombic attraction
Working E : High (> 1 kV)
Working conditions: Dry



Ionic EAP

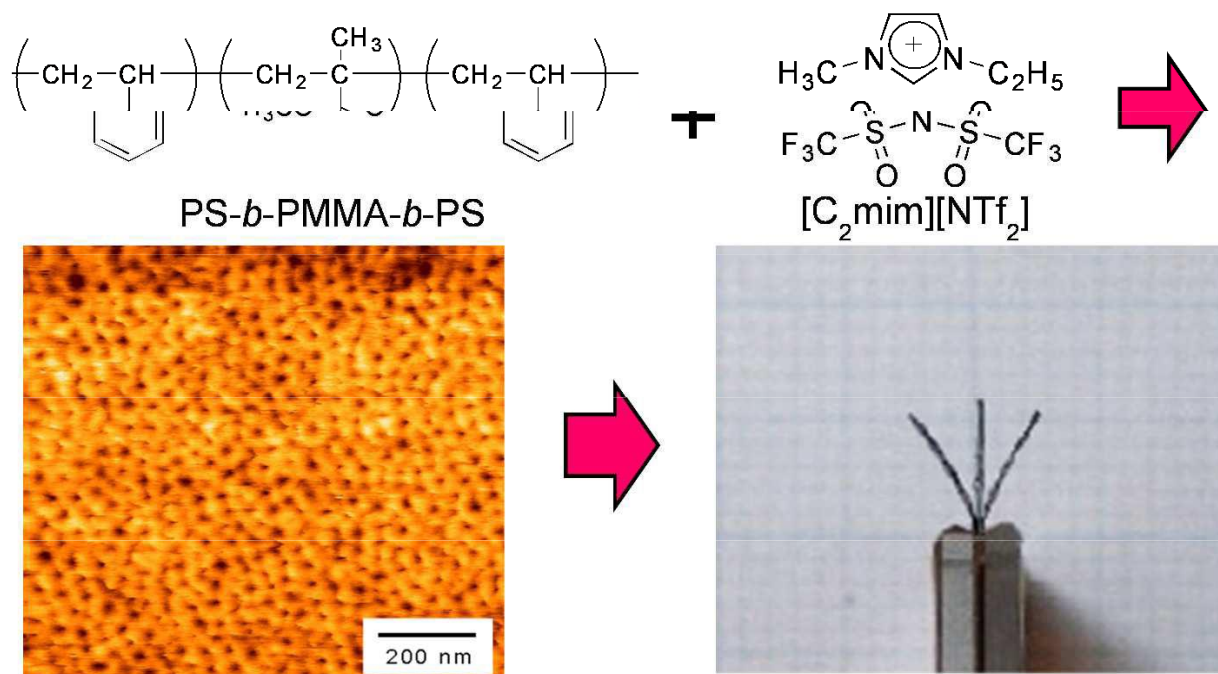
Motive force: Transport of ions (migration, diffusion)
Working E : Low (< 5 V)
Working conditions: Wet



Σχήμα 3.9. Ταξινόμηση των ενεργοποιητών EAP

Οι αγώγιμοι ενεργοποιητές πολυμερών περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες μικραίνουν συχνά το χρόνο ζωής και μεγαλώνουν το χρόνο απόκρισης. Οι οντικοί ενεργοποιητές EAP, που λειτουργούν παρόμοια με τους ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος, εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως απλότητα και αντοχή στη δομή. Τέτοιοι ενεργοποιητές αποτελούνται από μια

μεμβράνη πολυμερικού ηλεκτρολύτη μεταξύ των στρωμάτων ηλεκτροδίων (Σχήμα 3.10).



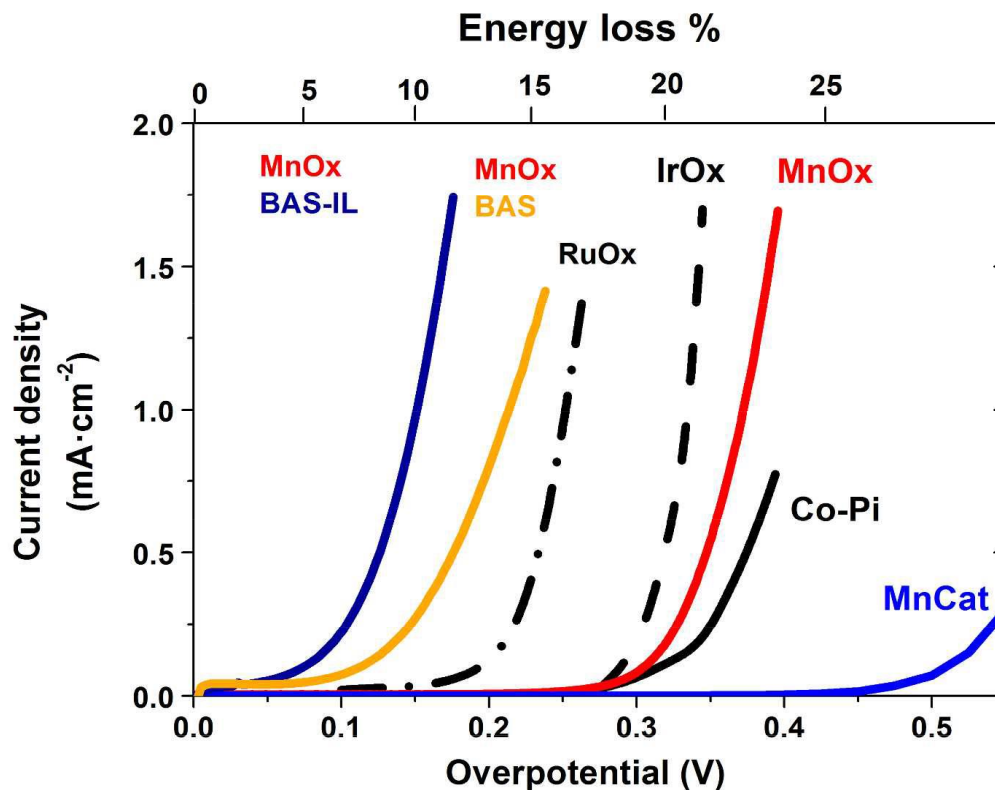
Σχήμα 3.10. Παρασκευή πολυμερικού ηλεκτρολύτη από ιοντικό υγρό και εφαρμογή του σε ιοντικό πολυμερικό ενεργοποιητή

3.7. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΕΡΟΥ

Τα ιοντικά υγρά έχουν αρχίσει πρόσφατα να χρησιμοποιούνται στην παραγωγή υδρογόνου από νερό ως καύσιμο (διάσπαση νερού) με τη βοήθεια

ηλιακής ενέργειας, ή μέσω ηλεκτρόλυσης από ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας. Η έρευνα έχει στραφεί σε δύο πτυχές αυτής της εφαρμογής, στη χρήση ιοντικού υγρού ως διαλύτης/ηλεκτρολύτη στη διαδικασία διάσπασης του νερού και στη σύνθεση ηλεκτρο-καταλυτικών υλικών της αντίδρασης, ιδίως για την αντίδραση οξείδωσης του νερού. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι καταλύτες που παράγονται από ιοντικά υγρά επιφέρουν σημαντικά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιούνται στη διάσπαση νερού από ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού.

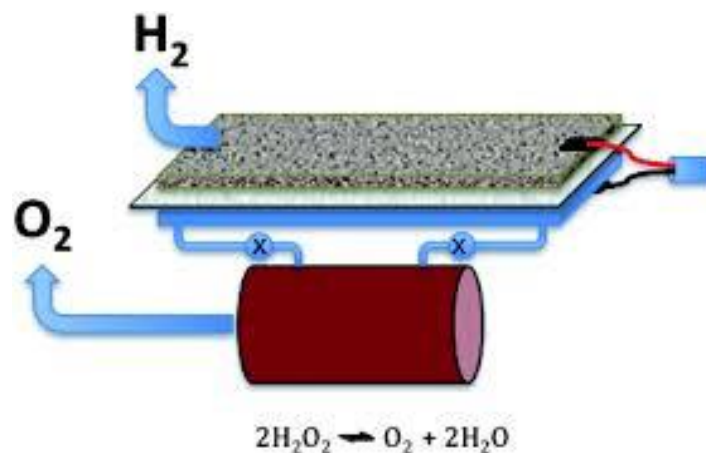
Σημαντική είναι και η χρήση του νιτρικού αιθυλαμμωνίου (ιοντικό υγρό) ως ηλεκτρολύτη στη σύνθεση MnO_x (καταλύτης οξειδίου του μαγγάνιου, όπου x είναι μεταξύ 1.5 και 2) σε υψηλές θερμοκρασίες (100–150°C). Η ηλεκτροχημική απόδοση αυτών των καταλυτών στην αντίδραση OER, "oxygen evolution reaction" ($2H_2O + 4e^- = O_2 + 4H^+$), είναι εξαιρετικά καλή (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11. Απόδοση διάφορων ηλεκτροκαταλυτικών οξειδίων στην αντίδραση οξείδωσης του νερού

Τα ιοντικά υγρά παίζουν σημαντικό ρόλο ως ηλεκτρολύτες και διαλύτες στην ίδια την αντίδραση διάσπασης του νερού, όπου το νερό είναι απλά μια διαλυτή ουσία στο μίγμα της αντίδρασης. Διαλύοντας τα μόρια νερού στο κατάλληλο ιοντικό υγρό, σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου αυξάνοντας την ελεύθερη ενέργειά τους, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερο ποσό ενέργειας κατά την αντίδραση διάσπασης του νερού.

Τα πρωτικά ιοντικά υγρά φαίνεται πως έχουν κερδίσει έδαφος. Όταν οι ηλεκτροκαταλύτες $MnOx$ [118] πραγματοποιούν την αντίδραση οξείδωσης νερού σε μίγμα πρωτικού ιοντικού υγρού-νερού, παράγεται υπεροξείδιο του υδρογόνου, σε εντυπωσιακά χαμηλά υπερδυναμικά (150-250mV). Το γεγονός ότι η αντίδραση οξείδωσης νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλό υπερδυναμικό είναι εξαιρετικά σημαντικό βήμα στην επίτευξη του στόχου μιας ενεργειακά αποδοτικής διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου μέσω διάσπασης νερού, εφόσον το H_2O_2 μπορεί να αποσυντεθεί σε οξυγόνο σε μια ξεχωριστή αντίδραση (Σχήμα 3.12).

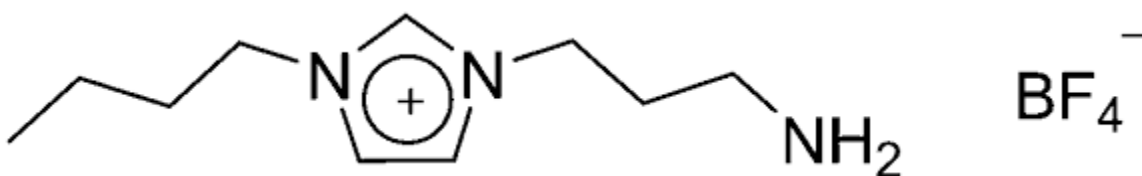


Σχήμα 3.12. Διάσπαση νερού υψηλής ενεργειακής απόδοσης

3.8. ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ CO₂

3.8.1. Παράγοντες προς διερεύνηση

Η δέσμευση του CO₂ από άλλα αέρια με χρήση ιοντικών υγρών, η οποία περιλαμβάνει σχηματισμό καρβαμιδικού ιόντος από το CO₂ και αμίνης στο ιοντικό υγρό (Σχήμα 3.13) μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές μερικές πιέσεις.



Σχήμα 3.13. Δομή του πρώτου ιοντικού υγρού που δημιουργήθηκε για δέσμευση CO₂, σε στοιχειομετρική αναλογία 1mol ΙΥ/0.5 mol CO₂

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών σε αυτήν την εφαρμογή είναι το οικονομικό κέρδος της διαδικασίας. Η δέσμευση του άνθρακα είναι ασύμφορη διαδικασία σε μεγάλη κλίμακα όπως σε εγκαταστάσεις ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες όμως είναι ζωτικής περιβαλλοντικής σημασίας (εξουσιοδοτούνται ακόμα) να μετέχουν σε αυτή τη διαδικασία. Πράγματι, η δέσμευση του άνθρακα έχει αρκετά μεγάλο κόστος (ακόμα κι αν το δεσμευμένο CO₂ πωληθεί), το οποίο θα περάσει στους καταναλωτές. Κατά συνέπεια, είναι σημαντικό το οποιοδήποτε νέο ιοντικό υγρό να είναι όσο το δυνατόν πιο ανέξοδο στην παρασκευή και στη χρήση [119]. Ιδίως ο όγκος του ιοντικού υγρού (Σχήμα

3.13) που απαιτείται για τη δέσμευση CO₂, είναι απαγορευτικά ακριβός. Πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες έχουν στόχο το σχεδιασμό και τη σύνθεση ιοντικών υγρών, αποτελεσματικών στη δέσμευση CO₂, από συμφέρουσες οικονομικά δομικές μονάδες [120].

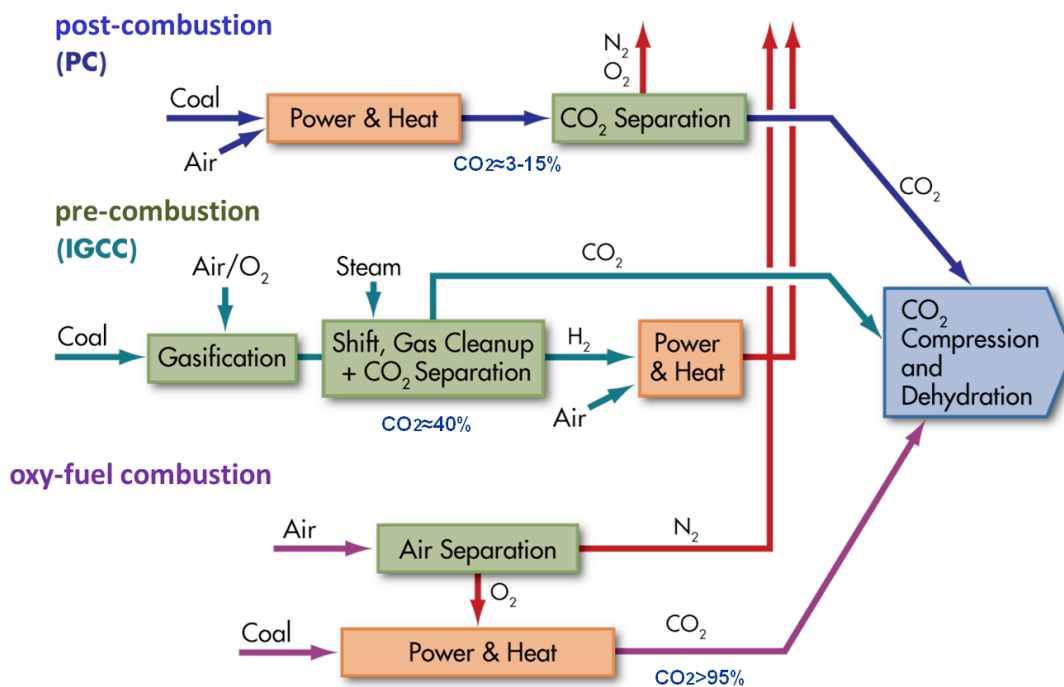
Επίσης, το οποιοδήποτε ιοντικό υγρό που χρησιμοποιείται στη δέσμευση CO₂, πρέπει να σχεδιάζεται με βάση τις τοξικολογικές συνέπειες που μπορεί να επιφέρει. Γιατί εάν τα ιοντικά υγρά ή άλλα συστατικά των συστημάτων που παίρνουν μέρος στη δέσμευση του CO₂, αποτελούν απειλή για το περιβάλλον (ειδικά σε αρκετά μεγάλες ποσότητες), θα καταλήξουμε να αντικαταστήσουμε το ένα περιβαλλοντικό θέμα με άλλο.

Η κινητική της δέσμευσης και της απελευθέρωσης του CO₂ πρέπει επίσης να εξεταστεί προσεκτικά. Το ρεύμα καυσαερίων βρίσκεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 70°C έως 120°C. Το ιοντικό υγρό θερμοδυναμικά πρέπει να δρα αποτελεσματικά με το CO₂ σε αυτές τις θερμοκρασίες. Συγχρόνως, το ιοντικό υγρό πρέπει να ανακυκλώνεται με την αφαίρεση (και τη συμπύκνωση) του δεσμευμένου CO₂. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται μέσω θέρμανσης. Σαν συνέπεια, υπάρχουν παράγοντες της σχεδίασης του ιοντικού υγρού που ενώ ευνοούν τη διαδικασία της απορρόφησης, ταυτόχρονα δυσχεραίνουν την εκρόφιση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂

Ένα από τα πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών για τη δέσμευση CO₂ είναι η αμελητέα τάση ατμού τους, η οποία οδηγεί σε μικρότερη κατανάλωση ενέργειας στην αφαίρεση του CO₂ και στην αναγέννηση του διαλύτη. Υπολογίστηκε ότι η δέσμευση του CO₂ με [bmim][Ac] ιοντικό υγρό μπορεί να μειώσει τις ενεργειακές απώλειες κατά 16% σε σύγκριση με τη χρήση ΜΕΑ. Γι' αυτό το λόγο, τα ιοντικά υγρά αποτελούν έναν ελπιδοφόρο, οικονομικά και ενεργειακά αποδοτικό τρόπο για την αφαίρεση του CO₂ από βιομηχανικές εκπομπές.

Οι τρεις διεργασίες δέσμευσης CO₂ παρουσιάζονται παρακάτω, οι συνθήκες των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Διαδικασίες δέσμευσης CO₂ και οι συνθήκες αυτών

4.1. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ (post-combustion)

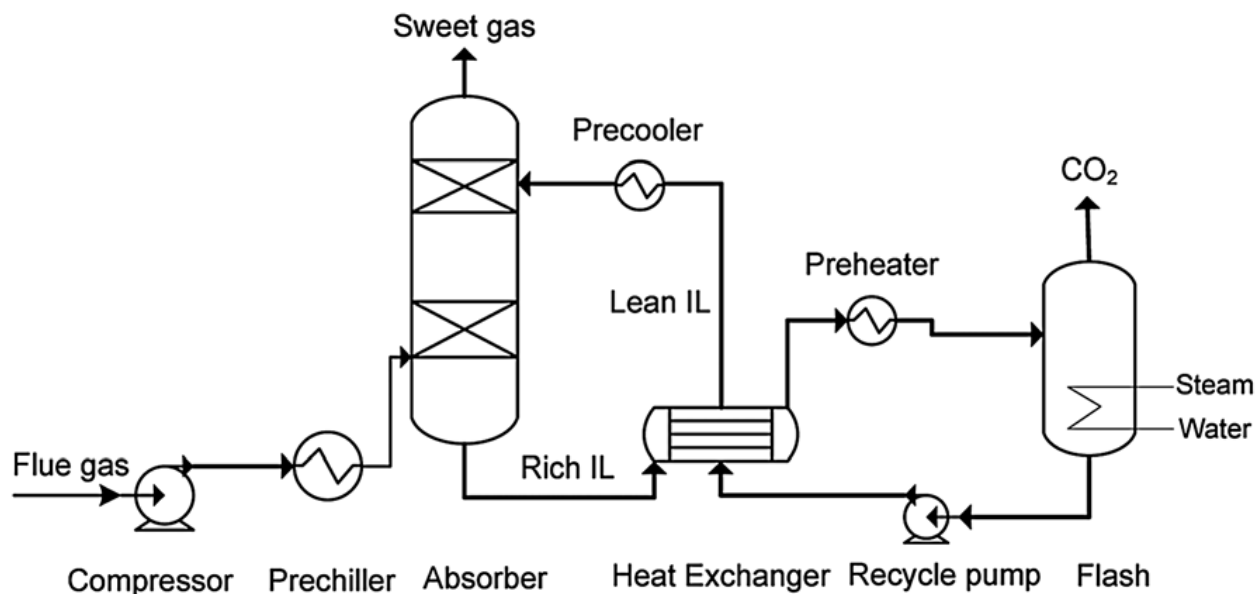
Η πρώτη επιλογή είναι η διαδικασία δέσμευσης μετά την καύση [121], η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στους σταθμούς ηλεκτρισμού για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Κάτω από συνθήκες post-combustion, το καύσιμο καίγεται πλήρως στον αέρα.

Η θερμότητα που απελευθερώνεται χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, ο οποίος, μέσω ενός στροβίλου ατμού, παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Τα καυσαέρια που απομακρύνονται από το λέβητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων, τα οποία φιλτράρονται σε επόμενο βήμα της διαδικασίας, της αφαίρεσης της αιθάλης. Στη συνέχεια, το θείο των καυσαερίων έρχεται σε επαφή με ασβεστόλιθο προς παραγωγή γύψου. Τα επεξεργασμένα πλέον καυσαέρια, τα οποία τώρα περιέχουν 10-16% CO₂, θα απελευθερώνονταν στην ατμόσφαιρα χωρίς δέσμευση του CO₂. Εντούτοις, ο ρόλος του CO₂ στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου απαιτεί τη δέσμευση και ασφαλή υπόγεια αποθήκευσή του για κάποιο διάστημα.

Αναλύοντας τα στοιχεία που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 για τη διαδικασία post-combustion, (1) ο βασικός διαχωρισμός είναι του CO₂ και N₂ και (2) προκύπτουν μεγάλοι όγκοι καυσαερίων με χαμηλή μερική πίεση CO₂. Κατά συνέπεια, η διαδικασία διαχωρισμού πρέπει να είναι σε θέση να αντιμετωπίσει αυτές τις συνθήκες. Η χαμηλή μερική πίεση του CO₂, η οποία είναι χαρακτηριστική στη διαδικασία post-combustion, δεν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή για (φυσική) δέσμευση CO₂.

	Post-combustion	Pre-combustion ^a	Natural gas sweetening
Gas composition	by mol	by mol	by mol
CO ₂	10-15%	37.7%	0.1-8%
H ₂ O	5-10%	0.14%	
H ₂		55.5%	
O ₂	3-4%		
CO	20 ppm	1.7%	
N ₂	70-75%	3.9%	0-0.2%
NO _x	<800 ppm		
SO _x	<500 ppm		
H ₂ S		0.4%	0-15%
CH ₄			70-95%
C ₂ +			0-15%
Conditions			
Temperature (°C)	40-75	40	30-40
Pressure (bar)	1	30	5-120

Πίνακας 4.1. Τυπικές συνθήκες δέσμευσης μετά την καύση (post-combustion), προ καύσης (pre-combustion) και γλύκανσης φυσικού αερίου



Σχήμα 4.2. Απλουστευμένο διάγραμμα ροής δέσμευσης CO₂ με ΙΥ

4.2. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΠΡΟ ΚΑΥΣΗΣ (pre-combustion)

Η δεύτερη επιλογή είναι η διαδικασία δέσμευσης προ καύσης [122], η οποία συνδέεται με το συνδυασμένο κύκλο με ενσωματωμένη αεριοποίηση άνθρακα (IGCC) και είναι πιο σύνθετη.

Σε αυτήν την προσέγγιση τα καύσιμα (άνθρακας, πετρέλαιο, κ.λπ.) αεριοποιούνται, δεν καίγονται όπως στη διαδικασία post-combustion, παρουσία καθαρού οξυγόνου και ατμού με παραγωγή συνθετικού αερίου (syngas). Το syngas, το οποίο είναι μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H₂), καθαρίζεται και εισέρχεται στον αντιδραστήρα μετατόπισης (WGS). Σε αυτόν τον αντιδραστήρα, με προσθήκη ατμού, μετατρέπεται το CO σε H₂ και CO₂. Το αέριο μπορεί να αποθειωθεί είτε πριν είτε μετά τον αντιδραστήρα WGS, αλλά κατά προτίμηση πριν, καθώς το θείο μπορεί να δηλητηριάσει τον καταλύτη που χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα WGS. Σε αυτό το στάδιο το αέριο αποτελείται κυρίως από CO₂ και H₂.

Στη συνέχεια, το CO₂ δεσμεύεται και το H₂ καίγεται σε έναν στρόβιλο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Η θερμότητα που παράγεται κατά τη διάρκεια της καύσης μπορεί να ανακτηθεί από ένα σύστημα ανάκτησης για να επιτευχθεί παραγωγή περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι χαρακτηριστικές συνθήκες, μετά τον αντιδραστήρα WGS, δίνονται στον Πίνακα 4.1, από όπου συμπεραίνεται ότι ο κύριος διαχωρισμός είναι του CO₂ και του H₂. Επιπλέον, η διαδικασία pre-combustion παράγει ένα μίγμα αερίου με υψηλές μερικές πιέσεις CO₂, το οποίο είναι ευνοϊκό για το διαχωρισμό του.

4.3. ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ (oxyfuel combustion)

Η τρίτη επιλογή είναι η διαδικασία καύσης με οξυγόνο [123], η οποία είναι αρκετά υποσχόμενη αλλά ακόμα υπό ανάπτυξη. Σε αυτή την προσέγγιση, συμπυκνωμένο οξυγόνο, αντί του αέρα, χρησιμοποιείται για την καύση. Η θερμότητα που απελευθερώνεται χρησιμοποιείται για παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, ο οποίος μέσω ενός στροβίλου ατμού, παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Τα καυσαέρια, που αποτελούνται κυρίως από H₂O και CO₂, ανακυκλώνονται μερικώς στο λέβητα για έλεγχο της θερμοκρασίας. Το απομένον ρεύμα καυσαερίων αποθειώνεται και ψύχεται. Το αποτέλεσμα είναι ένα συμπυκνωμένο ρεύμα CO₂, το οποίο είναι έτοιμο για υπόγεια αποθήκευση.

Η θεμελιώδης διαφορά μεταξύ αυτής της διαδικασίας και των δύο προηγούμενων είναι ότι δεν περιλαμβάνεται δέσμευση CO₂. Αντ' αυτού δεσμεύεται N₂ και O₂. Το συμπυκνωμένο ρεύμα του CO₂ είναι αποτέλεσμα της έλλειψης αζώτου στην καύση.

4.4. ΓΛΥΚΑΝΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η δέσμευση του CO₂ είναι σημαντική, όχι μόνο από περιβαλλοντική άποψη, αλλά και στη βιομηχανία της διεργασίας γλύκανσης του φυσικού αερίου. Η παγκόσμια ζήτηση φυσικού αερίου αναμένεται να αυξηθεί κατά 1.4% το χρόνο τις επόμενες δεκαετίες. Ως εκ τούτου θα ήταν χρήσιμο να βρεθεί μια αποδοτική, και οικονομικά, μέθοδος για την αφαίρεση του CO₂ από το φυσικό αέριο.

Το φυσικό αέριο περιέχει μεγάλες ποσότητες μεθανίου (CH_4). Η σύσταση του φυσικού αερίου απεικονίζεται στον Πίνακα 4.1. Σε αυτήν την διαδικασία διαχωρίζονται το CO_2 και το CH_4 , αλλά μπορεί να απαιτηθεί πρόσθετος διαχωρισμός εάν περιλαμβάνονται άλλα αέρια (π.χ. H_2S). Εντούτοις, τα όξινα αέρια στο φυσικό αέριο πρέπει να αφαιρεθούν για να αποφευχθούν τεχνολογικά προβλήματα κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του αερίου σύμφωνα με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς [124].

Συνεπώς, το CO_2 πρέπει να αφαιρείται για να αποτραπεί ο σχηματισμός ξηρού πάγου ή αερίου, ο οποίος μπορεί να φράξει το σύστημα κατά τη διάρκεια της ρευστοποίησης του φυσικού αερίου. Επιπλέον, η διαβρωτική συμπεριφορά του H_2S και του CO_2 παρουσία του νερού, η τοξικότητα του H_2S και η έλλειψη θερμογόνου δύναμης του CO_2 απαιτούν τη γλύκανση του φυσικού αερίου.

4.5. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO_2

4.5.1. Συμβατικά ιοντικά υγρά

Η χρήση ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (RTILs) για δέσμευση CO_2 πραγματοποιείται από το 1999, αφότου επισημάνθηκε αρχικά ότι το CO_2 είναι ιδιαίτερα διαλυτό σε 1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζολικό εξαφθοροφωσφορικό ιοντικό υγρό ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$), που φθάνει σε κλάσμα 0.72 mol CO_2 σε 40°C και 93 bar. Το ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι ότι μεγάλες ποσότητες CO_2 διαλύονται στο ιοντικό υγρό, πράγμα που υποδεικνύει την προοπτική διαχωρισμού [125,126]. Οι διαλυτότητες του CO_2 σε συμβατικά ιμιδαζολικής βάσης ιοντικά υγρά έχουν μελετηθεί με παρόμοια αποτελέσματα [127]. Βρέθηκε ότι η διαλυτότητά του

αυξάνεται με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας στον ιμιδαζολικό δακτύλιο στα κατιόντα του ιοντικού υγρού [127,128,129].

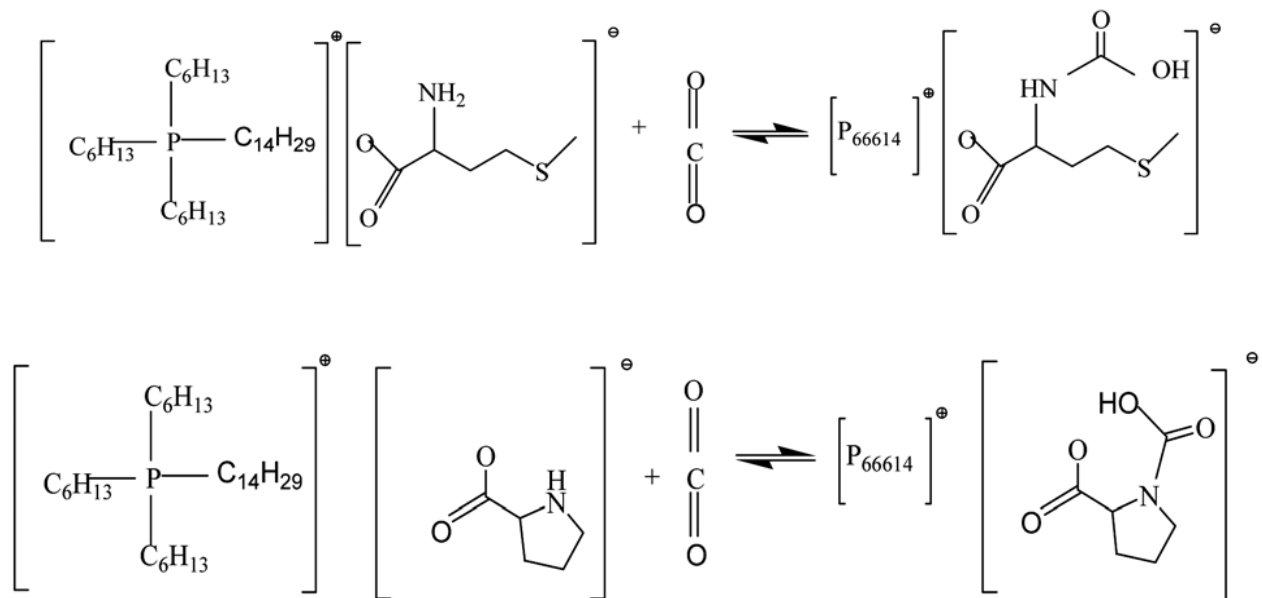
Τα συμβατικά ιοντικά υγρά, δεν μπορούν ακόμα να ανταγωνιστούν την τρέχουσα τεχνολογία, εξαιτίας της μειωμένης ικανότητας απορρόφησής τους σε CO₂ σε σύγκριση με τους διαθέσιμους στο εμπόριο διαλύτες φυσικής απορρόφησης. Κατά συνέπεια, αναπτύχθηκαν τα task-specific ιοντικά υγρά, τα οποία είτε με χημική προσρόφηση, είτε με φυσική, είτε και με τις δύο, ξεπερνούν αυτά τα μειονεκτήματα.

4.5.2.Ειδικής Αποστολής (Task-specific ionic liquids)

Η ικανότητα απορρόφησης σε CO₂ μπορεί να βελτιωθεί με την εισαγωγή κατάλληλων ομάδων (όπως αμίνες) στα συμβατικά ιοντικά υγρά. Ο Bates [130] αρχικά συνέθεσε το [NH₂p-bim][BF₄] ιοντικό υγρό που αποτελείται από ένα ιμιδαζολικό ιόν στο οποίο μια αρχική ομάδα αμινών είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη στο κατιόν, και πρότεινε το μηχανισμό αντίδρασης μεταξύ του TSIL και του CO₂, ο οποίος είναι παρόμοιος με την αντίδραση μεταξύ μιας οργανικής αμίνης και του CO₂. Η διαλυτότητά του στο [NH₂p-bim][BF₄] προσεγγίζει το θεωρητικό μέγιστο (0.5mol CO₂/mol IY, δηλαδή αναλογία 1: 2) παρόμοια με την αλκανολαμίνη. Λόγω της χαμηλής μεταβλητότητας, τα TSILs μπορούν να αναγεννηθούν εύκολα με θέρμανση (80-100°C) για αρκετές ώρες υπό κενό.

Ένας νέος τύπος TSIL (σύνδεση στο ανιόν και όχι στο κατιόν) [130] συνετέθη για δέσμευση CO₂, το αμινοξύ τετραβουτυλοφωσφόνιο [P(C₄)₄][AA]. Κατόπιν, έγινε σύνθεση δύο φωσφονικών IY, του [P₆₆₆₁₄][Met] και του

$[P_{66614}][Pro]$, για απορρόφηση του CO_2 σε σχεδόν 1: 1 στοιχειομετρική αναλογία (Σχήμα 4.3)[131].



Σχήμα 4.3. Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης του CO_2 με $[P_{66614}][Met]$ (πάνω) και $[P_{66614}][Pro]$ (κάτω)

Εντούτοις, η χημική απορρόφηση του CO_2 αυξάνει εντυπωσιακά το ιξώδες του ιοντικού υγρού, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί μειώνοντας τον αριθμό υδρογόνων στο διαθέσιμο για σύνδεση ανιόν.

Προκειμένου να βελτιωθεί η ικανότητα απορρόφησης σε CO_2 , έγινε σύνθεση φωσφονικών ιοντικών υγρών [132] με δύο αμίνες ($[aP_{4443}][AA]$), προσθέτοντας στο ανιόν και στο κατιόν αλκαλικές ομάδες με 20 φυσικά αμινοξέα, καθώς επίσης και ιμιδαζολικού κατιόντος ιοντικών υγρών με ανιόν ταυρίνης και διπλή αμίνη ($[aemim][Tau]$). Σαν αποτέλεσμα, η ικανότητα απορρόφησης του CO_2 φθάνει τα $0.9 \text{ mol } CO_2/\text{mol } IY$ στους 303.15 K και σε πίεση περίπου 1 bar . Το διαλυμένο

CO₂ μπορεί να απελευθερωθεί εύκολα σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή υπό κενό, κατά συνέπεια το [aemim][Tau] μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να υπάρξει κάποια σημαντική απώλεια μάζας για έξι ανακυκλώσεις [133]. Σημαντικό μειονέκτημα είναι το υψηλό ιξώδες, αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου H-O μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος.

Αν και τα task-specific ιοντικά υγρά (TSILs) με τις ομάδες αμινών μπορούν να αυξήσουν τη διαλυτότητα του CO₂ κατά πολύ, εκτός από το υψηλό ιξώδες, υπάρχει ακόμα ένα μειονέκτημα έναντι των οργανικών διαλυτών (η βαρυμετρική απορρόφηση περιορίζεται στο 10% ακόμα και σε υψηλή μερική πίεση CO₂). Γι' αυτό το λόγο, έγινε σύνθεση πρωτικών ιοντικών υγρών (PILs) με ανιόντα για γρήγορη και αντιστρεπτή δέσμευση CO₂, άριστη σε ατμοσφαιρική πίεση.

4.5.3. Διαλύτες βασισμένοι σε ιοντικά υγρά

Τα TSILs μπορούν να αυξήσουν την ικανότητα απορρόφησης CO₂ ενσωματώνοντας μια αμίνη ή άλλες λειτουργικές ομάδες στη δομή του ιοντικού υγρού, αλλά προκαλούν άλλα προβλήματα. Για παράδειγμα, η σύνθεση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών με αμίνη απαιτεί διάφορα βήματα καθαρισμού και σύνθεσης, ενώ και το κόστος είναι υψηλό. Ως εκ τούτου, εκτός από την τροποποίηση στη δομή και στη λειτουργική ομάδα των ίδιων των ιοντικών υγρών, μια άλλη στρατηγική είναι η ανάμιξή τους με νερό, αμίνες ή άλλες ενώσεις για περαιτέρω βελτίωση του διαχωρισμού του CO₂.

4.5.4. Διαλύτες ιοντικού υγρού – νερού

Έρευνες έχουν διαπιστώσει ότι προσθέτοντας νερό στα ιοντικά υγρά, μειώνεται το ιξώδες τους. Ακόμη και σε ένα πολύ μικρό ποσοστό, το νερό μπορεί να προκαλέσει μεγάλη μείωση ιξώδους. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί μια πιθανή λύση στη μείωση του ιξώδους των ιοντικών υγρών.

Η διαλυτότητα του CO_2 στο υδατικό μίγμα είναι χαμηλότερη απ'ό,τι στο καθαρό ιοντικό υγρό. Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι η παρουσία νερού μειώνει σημαντικά το ιξώδες και των καθαρών και των με διαλυμένο CO_2 ιοντικών υγρών.

Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η διαλυτότητα του CO_2 , η προσθήκη αλκαλοαμινών (αμίνες) στα ιοντικά υγρά ή στα διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού αποτελεί μια εξεταζόμενη λύση τα τελευταία χρόνια, η οποία βρίσκεται πιο κοντά σε βιομηχανικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η χρήση επομένως των ιοντικών υγρών είναι μία υποσχόμενη νέα τεχνολογία για δέσμευση CO₂, όπως και για πολλές άλλες εφαρμογές. Λόγω της εξαιρετικής προσαρμοστικότητάς τους, υπάρχει ένα τεράστιο πεδίο έρευνας της αλληλοεξάρτησης δομής-ιδιοτήτων, το οποίο συμβάλλει στην ανάπτυξη της ηλεκτροχημικής και θερμικής τους απόδοσης. Ανάλογα με την ιδιότητα που επιζητείται, αλλαγές στο κατιόν και στο ανιόν (μέγεθος, φορτίο, προσθήκη μετάλλων, λιποφιλικότητα, κ.λπ.) και στη φύση των λειτουργικών ομάδων, μπορούν να επιφέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αυτό το γεγονός προσφέρει τη δυνατότητα σχεδιασμού και σύνθεσης ιοντικών υγρών με συγκεκριμένο σύνολο ιδιοτήτων.

Ο σημαντικότερος παράγοντας που προκύπτει είναι του «χαμηλού κόστους». Υπάρχει επομένως ανάγκη για ανάπτυξη ιοντικών υγρών λιγότερο δαπανηρών από αυτά που χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα, διατηρώντας όμως τις βασικές τους ιδιότητες που χρησιμεύουν στις ενεργειακές εφαρμογές.

Ιδιαίτερη προσπάθεια απαιτείται επίσης για να χαρακτηριστούν οι κατηγορίες των ιοντικών υγρών οι οποίες έχουν ενδιαφέρον για τις ενεργειακές επιστήμες. Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ της δομής των ιοντικών υγρών και των θερμοχημικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων αυτών των ρευστών δίνει τη δυνατότητα για περαιτέρω σημαντικές ανακαλύψεις στις ενεργειακές εφαρμογές. Η σύνδεση της μοριακής δομής και των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων είναι μια από τις μεγάλες προκλήσεις αυτού του τομέα. Η πρόκληση γίνεται ακόμα μεγαλύτερη όταν η προσθήκη ιόντων μετάλλων στο ιοντικό υγρό είναι ζωτικής σημασίας,

όπως είναι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογών μπαταριών που παρουσιάστηκαν.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η δέσμευση του CO₂ μέσω της χημικής απορρόφησης από αλκανολαμίνες, ιοντικά υγρά και μίγματά τους. Οι συμβατικοί διαλύτες έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως υψηλή δραστηριότητα, μεγάλο ποσοστό απορρόφησης, χαμηλή θερμότητα αντίδρασης, μικρή διαβρωτική ικανότητα και καταλληλότητα για τις τρέχουσες βιομηχανικές τεχνολογίες. Εντούτοις, έχει υπογραμμιστεί ότι αυτοί οι διαλύτες έχουν και πολύ σοβαρά μειονεκτήματα, όπως μεγάλο ποσοστό αποδόμησης, διαβρωτική συμπεριφορά και ιδιαίτερα πτητική τάση, περιορισμένη εφαρμογή και αργή αντίδραση.

Μελλοντικός στόχος είναι ο σχεδιασμός νέων ιοντικών υγρών ή μιγμάτων με υψηλή διαλυτότητα CO₂, υψηλή επιλεκτικότητα, και χαμηλότερο ιξώδες ώστε να κερδίσουν έδαφος σε σύγκριση με τα εμπορικά διαλύματα αμινών, μειώνοντας την ποσότητα του διαλύτη και την κατανάλωση ενέργειας, μειώνοντας το μέγεθος του ροφητή και τέλος περιορίζοντας το λειτουργικό κόστος. Με βάση τη σχέση δομής-ιδιότητας και του μηχανισμού απορρόφησης, νέα ιοντικά υγρά μπορούν να σχεδιαστούν και να συντεθούν διαδραματίζοντας έναν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη μιας νέας τεχνολογίας δέσμευσης CO₂.

Επομένως, τα ιοντικά υγρά αποτελούν τη νέα εναλλακτική λύση λόγω της θερμικής σταθερότητας, της σε πολλές περιπτώσεις αμελητέας τάσης ατμού, του ιδιαίτερου φυσικοχημικού χαρακτήρα τους και την υψηλή διαλυτική ικανότητα σε CO₂. Από την άποψη των φυσιοχημικών τους ιδιοτήτων, θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικά το ιξώδες, η πυκνότητα, η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία. Με βάση τα

συμπεράσματα αυτά, τα ιοντικά υγρά δίνουν μία προοπτική που πρέπει να ερευνηθεί εκτενέστερα και διεξοδικότερα στο άμεσο μέλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tick Hui O. Carbon capture and storage potential in coal-fired plant in Malaysia – a review. *Renew Sust Energ Rev* 2010; 14: 2697–2709.
- [2] Wang Y, Lang X, Fan S. Hydrate captures CO₂ from shifted synthesis gas, flue gas and sour natural gas or biogas. *J Energy Chem* 2013; 22: 39–47.
- [3] Olajire AA. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – a review. *Energy* 2010; 35: 2610–2628.
- [4] Shafeeyan MS, Wan Daud WMA, Shamiri A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chem Eng Res Des* 2014; 92: 961–988.
- [5] Rami F, Al-Marzouqi MH. Insights on natural gas purification: simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using membrane contactors. *Sep Purif Technol* 2011; 76: 351–361.
- [6] Tan LS, Shariff AM, Lau KK, Bustam MA. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: a review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2012; 18: 1874–1883.
- [7] Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chem Eng Res Des* 2011; 89: 1609–1624.
- [8] Cheng-Hsiu Y. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Quality Res* 2012; 12: 745–769.
- [9] Anthony JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *J Phys Chem B* 2001; 105: 10942–10949.
- [10] Kazarian SG, Sakellarios N, Gordon CM. High pressure CO₂-induced reduction of the melting temperature of ionic liquids. *Chem Commun* 2002; 12: 1314–1315.
- [11] Maginn EJ. Quarterly Technical Report to the U.S. Department of Energy, Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO₂ Absorbents, May 31, 2005.

- [12] Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. Carbon dioxide capture and storage. Geneva, Switzerland: IPCC, 2005.
- [13] Shiflett MB, Yokozeki A. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44: 4453–4464.
- [14] Benamor A, Ali B, Aroua MK. Kinetic of CO₂ absorption and carbamate formation in aqueous solutions of diethanolamine. *Korean J Chem Eng* 2008; 25: 451–460.
- [15] Rochelle GT. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 2009; 325: 1652–1654.
- [16] Vaidya PD, Kenig EY. CO₂-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies. *Chem Eng Technol* 2007; 30: 1467–1474.
- [17] Kohl AL, Nielsen RB. Gas purification. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997.
- [18] Hardisty PE, Sivapalan M, Brooks P. The environmental and economic sustainability of carbon capture and storage. *Int J Environ Res Public Health* 2011; 8: 1460.
- [19] Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P. High-efficiency structured packing for CO₂ separation using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). *Sep Purif Technol* 1997; 12: 67.
- [20] Schwendig F. Managing CO₂ emissions in the chemical industry. In: Leimkuhler HJ, editor. Weinheim: Wiley-VCH, 2010: 391.
- [21] D'Alessandro, D.M.; Smit, B.; and Long, J.R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 2010: 6058–6082.
- [22] Brennecke, J.F. and Gurkan, B.E. Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2010: 3459–3464.
- [23] T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis,” *Chemical Reviews*, Vol. 99, No. 8, 1999, pp. 2071-2084.

- [24] N. Meine, F. Benedito and R. Rinaldi, "Thermal Stability of Ionic Liquids Assessed by Potentiometric Titration," *Green Chemistry*, Vol. 12, No. 10, 2010, pp. 1711-1714.
- [25] S. Ahrens, A. Peritz and T. Strassner, "Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs): The Next Generation of Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 48, No. 42, 2009, pp. 7908-7910.
- [26] S. Gabriel and J. Weiner, "Ueber Einige Abkömmlinge des Propylamins," *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 21, No. 2, 1888, pp. 2669-2679.
- [27] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, "Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future," *Nature Materials*, Vol. 8, No. 8, 2009, 8, 621-629.
- [28] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijn and K. Zaghbi, "Improved Electrolytes for Li-Ion Batteries: Mixtures of Ionic Liquid and Organic Electrolyte with Enhanced Safety and Electrochemical Performance," *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 3, 2010, pp. 845-852.
- [29] A. Lewandowski and A. Świdarska-Mocek, "Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion Batteries—An Overview of Electrochemical Studies," *Journal of Power Sources*, Vol. 194, No. 2, 2009, pp. 601-609.
- [30] D. Weingarth, I. Czekaj, Z. Fei, A. Foelske-Schmitz, P. J. Dyson, A. Wokaun and R. Kötz, "Electrochemical Stability of Imidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups in the Anion: A Cyclic Voltammetry, XPS and DFT Study," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 7, 2012, pp. H611-H615.
- [31] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li and S. Dai, "Equimolar CO₂ Capture by Imidazolium-Based Ionic Liquids and Superbase Systems," *Green Chemistry*, Vol. 12, No. 11, 2010, pp. 2019-2023.
- [32] J. Safaei-Ghomi, M. Emaeili, *et al.*, "Mild and Efficient Method for Oxidation of Alcohols in Ionic Liquid Media," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 5, No. 4, 2010, pp. 865-871.

- [33] J.-I. Yu, H.-Y. Ju, K.-H. Kim and D.-W. Park, "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Butyl Glycidyl Ether Using Imidazolium Salt Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 2, 2010, pp. 446-451.
- [34] A. Sarkar, S. R. Roy, N. Parikh and A. K. Chakraborti, "Nonsolvent Application of Ionic Liquids: Organo-Catalysis by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cation Based Room-Temperature Ionic Liquids for Chemoselective N-tert-Butyloxycarbonylation of Amines and the Influence of the C-2 Hydrogen on Catalytic Efficiency," *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 76, No. 17, 2011, pp. 7132-7140.
- [35] D. Sarkar, R. Bhattarai, D. A. Headley and B. Ni, "A Novel Recyclable Organocatalytic System for the Highly Asymmetric Michael Addition of Aldehydes to Nitroolefins in Water," *Synthesis*, Vol. 2011, 2011, pp. 1993-1997.
- [36] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng and Y.-H. Chu, "On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids," *Molecules*, Vol. 14, No. 9, 2009, pp. 3780 - 3813.
- [37] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai and J.-M. Basset, "The Importance of Imidazolium Substituents in the Use of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids as Solvents for Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol," *Organometallics*, Vol. 22, No. 22, 2003, pp. 4418-4425.
- [38] N. D. Khupse and A. Kumar, "The Cosolvent-Directed Diels-Alder Reaction in Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 115, No. 36, 2011, pp. 10211-10217.
- [39] D. J. M. Snelders and P. J. Dyson, "Efficient Synthesis of β -Chlorovinylketones from Acetylene in Chloroaluminate Ionic Liquids," *Organic Letters*, Vol. 13, No. 15, 2011, pp. 4048-4051.
- [40] L. Ford, F. Atefi, R. D. Singer and P. J. Scammells, "Grignard Reactions in Pyridinium and Phosphonium Ionic Liquids," *European Journal of Organic Chemistry*, Vol. 2011, 2011, pp. 942-950.
- [41] X. Y. Wu, "Facile and Green Synthesis of 1,4-Dihydropyridine Derivatives in n-Butyl Pyridinium Tetrafluoroborate," *Synthetic Communications*, Vol. 42, No. 3, 2011, pp. 454-459.

- [42] A. R. Hajipour and M. Seddighi, "Pyridinium-Based Brønsted Acidic Ionic Liquid as a Highly Efficient Catalyst for One-Pot Synthesis of Dihydropyrimidinones," *Synthetic Communications*, Vol. 42, No. 2, 2011, pp. 227-235.
- [43] S. A. Dake, R. S. Kulkarni, V. N. Kadam, S. S. Modani, J. J. Bhale, S. B. Tathe and R. P. Pawar, "Phosphonium Ionic Liquid: A Novel Catalyst for Benzyl Halide Oxidation," *Synthetic Communications*, Vol. 39, No. 21, 2009, pp. 3898-3904.
- [44] H. Cao and H. Alper, "Palladium-Catalyzed Double Carbonylation Reactions of o-Dihaloarenes with Amines in Phosphonium Salt Ionic Liquids," *Organic Letters*, Vol. 12, No. 18, 2010, pp. 4126-4129.
- [45] A. Fan, G.-K. Chuah and S. Jaenicke, "Phosphonium Ionic Liquids as Highly Thermal Stable and Efficient Phase Transfer Catalysts for Solid-Liquid Halex Reactions," *Catalysis Today*, Vol. 198, No. 1, 2012, pp. 300-304.
- [46] N. D. Harper, N. D. Nizio, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, K. N. Robertson, L. J. Murphy, M. B. Johnson, C. C. Pye and J. A. C. Clyburne, "Survey of Carbon Dioxide Capture in Phosphonium-Based Ionic Liquids and End-Capped Polyethylene Glycol Using DETA (DETA = Diethylenetriamine) as a Model Absorbent," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No. 5, 2011, pp. 2822-2830.
- [47] K. Ghandi, "Process for the Production of Polystyrene and Novel Polymers in Phosphonium Ionic Liquids," US Patent: 20,120,049,101, 2012.
- [48] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson and Y. Zhou, "Industrial Preparation of Phosphonium Ionic Liquids," *Green Chemistry*, Vol. 5, No. 2, 2003, pp. 143-152.
- [49] M.-C. Tseng, H.-C. Kan and Y.-H. Chu, "Reactivity of Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Chloride, a Room-Temperature Phosphonium Ionic Liquid," *Tetrahedron Letters*, Vol. 48, No. 52, 2007, pp. 9085-9089.
- [50] K. J. Fraser and D. R. MacFarlane, "Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview," *Australian Journal of Chemistry*, Vol. 62, No. 4, 2009, pp. 309-321.

- [51] H. Markusson, J.-P. Belières, P. Johansson, C. A. Angell and P. Jacobsson, "Prediction of Macroscopic Properties of Protic Ionic Liquids by *ab Initio* Calculations," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111, No. 35, 2007, pp. 8717-8723.
- [52] T. L. Greaves and C. J. Drummond, "Protic Ionic Liquids: Properties and Applications," *Chemical Reviews*, Vol. 108, No. 1, 2007, pp. 206-237.
- [53] M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe, "Hydrogen Bonds in Protic Ionic Liquids and Their Correlation with Physicochemical Properties," *Chemical Communications*, Vol. 47, No. 47, 2011, pp. 12676-12678.
- [54] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu and M. Watanabe, "Brønsted Acid-Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 17, 2003, pp. 4024-4033.
- [55] K. Fumino, A. Wulf and R. Ludwig, "Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 48, No. 17, 2009, pp. 3184-3186.
- [56] D. Wakeham, A. Nelson, G. G. Warr and R. Atkin, "Probing the Protic Ionic Liquid Surface Using X-Ray Reflectivity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 46, 2011, pp. 20828-20835.
- [57] L. Timperman, P. Skowron, A. Boisset, H. Galiano, D. Lemordant, E. Frackowiak, F. Beguin and M. Anouti, "Triethylammonium Bis(tetrafluoromethylsulfonyl)amide protic Ionic Liquid as an Electrolyte for Electrical Double-Layer Capacitors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 14, No. 22, 2012, pp. 8199-8207.
- [58] Z. Du, Z. Li, S. Guo, J. Zhang, L. Zhu and Y. Deng, "Investigation of Physicochemical Properties of Lactam-Based Brønsted Acidic Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 41, 2005, pp. 19542-19546.
- [59] H. Ye, J. Huang, J. J. Xu, N. K. A. C. Kodiweera, J. R. P. Jayakody and S. G. Greenbaum, "New Membranes Based on Ionic Liquids for PEM Fuel Cells at Elevated Temperatures," *Journal of Power Sources*, Vol. 178, No. 2, 2008, pp. 651-660.

- [60] X. Li, W. Eli and G. Li, "Solvent-Free Synthesis of Benzoic Esters and Benzyl Esters in Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids under Microwave Irradiation," *Catalysis Communications*, Vol. 9, No. 13, 2008, pp. 2264-2268.
- [61] H. Shi, W. Zhu, H. Li, H. Liu, M. Zhang, Y. Yan and Z. Wang, "Microwave-Accelerated Esterification of Salicylic Acid Using Brønsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts," *Catalysis Communications*, Vol. 11, No. 7, 2010, pp. 588-591.
- [62] X. Tong and Y. Li, "Efficient and Selective Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Brønsted-Acidic Ionic Liquids," *ChemSusChem*, Vol. 3, No. 3, 2010, pp. 350-355.
- [63] Winkel A., Reddy P. V. G., & Wilhelm R. "Recent Advances in the Synthesis and Application of Chiral Ionic Liquids. Synthesis." 2008, 7, 999-1016.
- [64] Baudequinm C., Baudoux J., Levillian J., Cahard D., Gaumont A. & Plaquevent, J. "Ionic Liquids and chirality: opportunities and challenges." *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003, 14, 3081-1093.
- [65] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, and C. J. Drummond "Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties." *J. Phys. Chem. B*, 2006, Vol. 110, No. 45.
- [66] J. D. Hlbrey and R. D. Rogers, in *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [67] P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3772.
- [68] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, 3, 156-164.
- [69] W. Martino, F. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, J. Wilkes, *Green Chem*, 8, 2006, 390
- [70] Frank Endres and Sherif Zein El Abedin, "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry." *Phys. Chem.*, 2006, 8, 2101-2116.
- [71] K. N. Marsh, J. A. Boxall and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 219, 93.

- [72] P. C. Trulove and R. A. Mantz, in “Ionic Liquids in Synthesis.” ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 103–126.
- [73] M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2006, 2554.
- [74] D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2001, *105*, 7607.
- [75] B. Clare, a. Sirwardanam, Farlane.D.R.Mac, 2009 Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids.Top.Curr.Chem. 209 140
- [76] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 2000, **29**, 922-923.
- [77] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, M. E. Hetherington, B. Lewin, R. C. Thied and N. Ertok, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4532-4534.
- [78] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, A97-A101.
- [79] K. Tsunashima, F. Yonekawa and M. Sugiya, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 314-315.
- [80] K. Tsunashima, F. Yonekawa and M. Sugiya, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, **12**, A54-A57.
- [81] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada and M. Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, **8**, A577-A578.
- [82] M. Egashira, M. Tanaka-Nakagawa, I. Watanabe, S. Okada and J.-i. Yamaki, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1387-1390.
- [83] T. Sato, T. Maruo, S. Marukane and K. Takagi, *J. Power Sources*, 2004, **138**, 253-261.
- [84] G. H. Lane, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. M. Bayley and A. F. Hollenkamp, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 8947-8952.
- [85] P. M. Bayley, G. H. Lane, N. M. Rocher, B. R. Clare, A. S. Best, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *PCCP*, 2009, **11**, 7202-7208.

- [86] J. Z. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1703-1708.
- [87] M. Yoshizawa, W. Ogihara and H. Ohno, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, **4**, E25-E27.
- [88] A. Noda, A. B. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4024-4033.
- [89] M. Susan, A. Noda, S. Mitsushima and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2003, 938-939.
- [90] C. A. Angell, Xu, W., Belieres, J.-P. & Yoshizawa, M. , *U.S. Patent (applied)*, 2004.
- [91] J. P. Belieres, D. Gervasio and C. A. Angell, *Chem. Commun.*, 2006, 4799-4801.
- [92] B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature*, 1991, **353**, 737-740.
- [93] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics*, 2013, **21**, 1-11.
- [94] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Gratzel, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 626-630.
- [95] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola and P. Lund, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, **15**, 3717-3732.
- [96] T. I. Quickenden and Y. Mua, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3985-3994.
- [97] R. C. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas, A. Gestos, M. E. dela Cruz, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov and R. H. Baughman, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 838-846.
- [98] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams and J. S. Wilkes, *Thermochim. Acta*, 2005, **425**, 181-188.
- [99] C. L. Yaws, *Yaws's Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*, Knovel, Norwich, NY., 2003.

- [100] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 2008, **7**, 845-854.
- [101] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nature Materials*, 2009, **8**, 621-629.
- [102] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1687-1695.
- [103] I. Murayama, N. Yoshimoto, M. Egashira, M. Morita, Y. Kobayashi and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, 2005, **73**, 600-602.
- [104] K. Chiba, T. Ueda and H. Yamamoto, *Electrochemistry*, 2007, **75**, 668-671.
- [105] M. Ue, K. Ida and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2989-2996.
- [106] A. Krause and A. Balducci, *Electrochem. Commun.*, **13**, 814-817.
- [107] A. Balducci, W. A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon and F. Soavi, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 2233-2237.
- [108] B. Scrosati, *Applications of electroactive polymers*, Chapman & Hall, 1993.
- [109] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, Society of Photo Optical, 2004.
- [110] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. B. Pei and J. Joseph, *Science*, 2000, **287**, 836-839.
- [111] Y. Osada and A. Matsuda, *Nature*, 1995, **376**, 219-219.
- [112] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min and A. G. MacDiarmid, *Syn. Met.*, 1995, **71**, 2211-2212.
- [113] R. H. Baughman, *Syn. Met.*, 1996, **78**, 339-353.
- [114] E. Smela, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 481-494.
- [115] K. Asaka, K. Oguro, Y. Nishimura, M. Mizuhata and H. Takenaka, *Polymer J.*, 1995, **27**, 436-440.

- [116] M. Shahinpoor, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 2343-2353.
- [117] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz, *Science*, 1999, **284**, 1340-1344.
- [118] A. , E. Izgorodina and D. R. MacFarlane, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 9496-9501.
- [119] J. H. Davis, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2003, **225**, U952-U953.
- [120] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 926-927.
- [121] Bailey, D.W. and Feron, P.H.M. Post-combustion Decarbonisation Processes. *Oil & Gas Sci. Technol.*, 60, 2005: 461–474.
- [122] Eide, L.I. and Bailey, D.W. Precombustion Decarbonisation Processes. *Oil & Gas Sci. Technol.*, 60, 2005: 475–484.
- [123] Anheden, M.; Yan, J.; and De Smedt, G. Denitrogenation (or Oxyfuel Concepts). *Oil & Gas Sci. Technol.*, 60, 2005: 485–495.
- [124] Karadas, F.; Atilhan, M.; and Aparicio, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. *Energy Fuels*, 24, 2010: 5817–5828.
- [125] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman and J. F. Brennecke, *Nature*, 1999, 399, 28–29.
- [126] L. A. Blanchard, Z. Y. Gu and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2437–2444.
- [127] Y. H. Chen, S. J. Zhang, X. L. Yuan, Y. Q. Zhang, X. P. Zhang, W. B. Dai and R. Mori, *Thermochim. Acta*, 2006, 441, 42–44.
- [128] S. J. Zhang, X. L. Yuan, Y. H. Chen and X. P. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 1582–1585.

[129] R. E. Baltus, B. H. Culbertson, S. Dai, H. M. Luo and D. W. DePaoli, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 721–727.

[130] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 926–927.

[131] B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider and J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 2116–2117.

[132] Y. Zhang, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, W. Fan and X. Zhang, *Chem.–Eur. J.*, 2009, 15, 3003–3011.

[133] Z. M. Xue, Z. F. Zhang, J. Han, Y. Chen and T. C. Mu, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 628–633.